

**Міністерство аграрної політики України
Таврійський державний агротехнологічний університет**

**Лекції з хімії
для студентів енергетичного факультету**

Мелітополь - 2007

Доктор с. г. наук, професор Калитка Валентина Василівна
Кандидат ф. наук, доцент Григорович
Зайцев Володимир

Лекції розглянуто на засіданні Вченої ради факультету агротехнології та еології і рекомендовано до друку.

Протокол № від « » 2007 р.

Лекції розраховані на студентів технічних спеціальностей вищих навчальних закладів, особливо на студентів енергетиків, а також широке коло викладачів і вчителів вищої та загальноосвітньої школи.

Лекція 1. Будова атома

План

1. Основні відомості про будову атома.
2. Будова атома по Резерфорду.
3. Теорія Планка.
4. Постулати Бора.
5. Квантові числа.

До кінця XIX століття більшість учених уявляло атом, як неподільну частину елемента – кінцевий продукт розпаду матерії.

Цікаво з цього приводу писав проф. Меншуткін (1887 р.): "Сорок п'ять років тому назад мене учили, що атом це тверда, неподільна частина, не змінюється у вазі".

Д.І.Менделєєв допускав, що атом може бути неподільний тільки звичайними хімічними методами. З другого боку він вірив і відстоював індивідуальність хімічного елемента.

Проте, серед сучасників Менделєєва уже більше було таких, які вірили, що атом складна частина.

Так російський учений Морозов ще у 1905 р. завбачав розпад атома.

Бутлеров писав (1886 р.), що може атоми не неподільні по своїй природі, а неподільні тільки доступними нам засобами. Відкриття в кінці XIX і на початку XX століть доказували на складну будову атома.

Перше відкриття було здійснено у 1879 р. англійським фізиком Круксом – це катодні промені. В розряджених газах при підключенні великої напруги до катода і анода вони починали світитися.

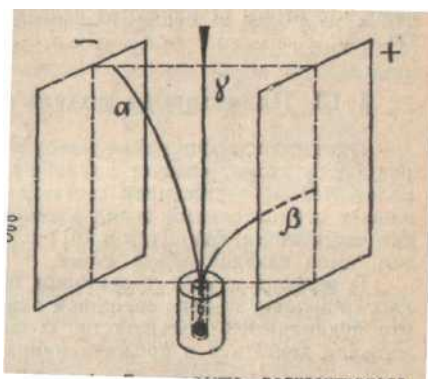
В електричному полі промені відхилялися в бік позитивного полюса, тому мали негативний заряд. Ці частинки після були названі електронами (англ. Томсон 1897 р.).

Випромінювання електронів можна спостерігати при розжарюванні металів (термоелектронна емісія).

Деякі метали можуть випромінювати електрони при освітлюванні їх ультрафіолетовими променями, а лужні метали навіть при денному освітленні.

Друге відкриття було зроблено у 1895 р. німецьким фізиком Рентгеном. (Рентгенівські промені). Вони представляли потік частинок, які не мали заряду, але мали велику проникаючу дію.

Подальший розвиток про будову атома зв'язано з відкриттям радіоактивності. У 1896 р. французький фізик – хімік Беккерель, пізніше Марія і П'єр Кюрі доказали, що радіоактивні елементи випромінюють α , β і γ промені, деякі з них α і γ , або β і γ . Але завжди були γ промені.



Радіоактивні промені в електричному полі.

α – промені відхилялися в бік негативного полюса, значить вони позитивно заряджені. Маса їх 4 вуглецевих одиниці, заряд рівний подвійному заряду електрона, швидкість руху – 20.000 км/сек.

β – промені – це потік електронів. Швидкість їх руху 300.000 км/сек. Негативно заряджені, в хімії заряд приймають за -1 , масу за 0 в.о.

γ – промені не відхиляються в електричному полі, мають дуже малу масу і велику проникаючу дію. Швидкість руху 200.000 км/сек.

Таким чином було доказано, що атоми представляли складні частинки. Основні з них: протон, нейтрон і електрон.

p – протон – (греч. перший) – ядерна частинка з масою рівною 1 в.о., заряд $+1$.

n – нейтрон – (лат. ні те, ні це) – ядерна частинка з масою рівною 1 в.о., заряд -0 .

e – електрон – ядерна частинка з масою $=0$, заряд -1 .

Радіуси протона, нейтрона, електрона 10^{-13} см.

Коли атоми складні частини, то як вони збудовані?

Перший на це запитання відповідає англійський учений Томсон (1903 р.)

Він уявив і запропонував будову атома, “як пудинг” з ізіюмом, тобто як кулі в середині яких розміщуються негативно заряджені частинки – електрони, а ззовні – позитивно заряджені – протони.



Таке уявлення про будову атома не було підтверджено експериментом і проіснувало 7 років.

Рішення знайшов англ. учений Ернст Резерфорд.

Резерфорд (1871 – 1937) експериментальними дослідженнями довів, що атом має таку будову, як наша сонячна система: в центрі знаходиться сонце, навколо сонця обертаються планети (1911р.)

Так і в атомі: в центрі знаходяться ядро, а навколо нього по своїм орбітам кружляють електрони.

Атом в цілому електронейтральний, тому число електронів в ньому дорівнює числу протонів, тобто позитивному заряду ядра. А так як маса електронів дуже мала, то майже уся маса атома зосереджена в ядрі.

Об'єм зайнятий ядрами 10^{-13} від усього об'єму атомів.

Об'ємна густина ядер дуже велика. Коли б просте учнівське перо зробити з маси ядер, то воно важило декілька мільйонів тон ($1 \text{ см}^3 = 116 \text{ млн. т.}$).

Електрони, які крутяться навколо ядра, удержуються його притягненням, тобто на них діє як доцентрова, так і відцентрова сили.

Ці уявлення Резерфорда були частково правильними, але примітивними і зустріли ряд протиріч.

1. Рух електрона навколо ядра і своєї осі по законам механіки повинен супроводжуватись випромінюванням енергії у вигляді електромагнітних коливань. Але так як випромінювання енергії призводить до її втрати, то електрон, втративши енергію через 10^{-8} сек повинен впасти на ядро. Але цього не відбувається.

2. Так як швидкість електрона однакова 300.000 км/сек., то випромінювання повинне бути безперервне, тобто спектр повинен бути суцільним. А він – лінійчатий.

У 1900 р. нім. фізик Планк, вивчаючи закони поглинання і випромінювання світла абсолютно (цілком) чорних речовин, прийшов до висновку, що **енергія в атомі випромінюється не безперервно, а окремими порціями – квантами, фотонами (теорія Кванта).**

Він же встановив, що енергія кванта прямо пропорційна частоті випромінювання.

$$E = h \lambda,$$

де λ - частота обертання, h – постійна Планка, яка дорівнює $6,624 \cdot 10^{-27}$ ерг/сек.

Взявши до уваги теорію Планка датський фізик Бор у 1913 р. **сформулював 2 постулати:**

1. Електрон рухається навколо ядра строго по визначеним стаціонарним орбітам, не випромінюючи енергії.

2. При переходженні електронів з більш віддаленої орбіти на ближню виділяється квант енергії і навпаки – з меншої орбіти на дальню – поглинається енергія.

Бор розрахував стаціонарні орбіти. Вони відносяться між собою як квадрати натуральних чисел:

$$r_1 : r_2 : r_3 \dots = 1^2 : 2^2 : 3^2 \dots$$

Кожна система прагне до такого становища, щоб її енергія була найменшою.

На першій орбіті електрон має найменшу енергію і найбільший зв'язок з ядром. Тому при переміщенні електрона з віддаленої орбіти на першу виділяється енергія і спектр лежить в ультрафіолетовій області (лінія Лаймана 1915 р), на другу – у видимій області (лінія Бальмера 1885 р), на третю – в інфрачервоній (лінія Пашена 1908 р).

В 1924 р фр. фізик Бройль запропонував таку гіпотезу, що кожна частинка (атом, протон, електрон...) має властивості як частинки, так і хвилі.

$$\lambda = \frac{h}{m * V}$$

λ – довжина хвилі, h – постійна Планка, m – маса частинки, V – швидкість руху.

Розміри і форму орбіталі таким чином, описує хвильова функція ψ^2 (пси). Вона виявляє щільність ймовірності знаходження електрона в будь якій області простору і пропорційна її квадрату ψ^2 .

Цю функцію розраховують за рівнянням Шредінгера, а вона є функцією квантових чисел, які описують рух електронів в атомі.

Електрон рухаючись навколо ядра має деякий запас енергії. Цей запас характеризується 4 квантовими числами.

1. **Головне квантове число** визначає радіус від центра ядра до рівня і енергію електронів на цьому рівні, а також кількість орбіт (n^2).

Позначається буквою n і приймає значення 1, 2, 3... ∞ , тобто головне квантове число чисельно відповідає номеру періоду або рівня.

Електрони, які повністю або частково заповнюють енергетичні рівні утворюють електронні шари: K, L, M, N, O, P, Q..., тобто коли розглядати атом у збудженому стані, то поняття енергетичний рівень і електронний шар рівнозначне.

В не збудженому атомі енергетичних рівнів більш ніж шарів, хоча і ти і інші існують завжди, є на них електрони чи немає.

Максимальне число електронів, яке може вмістити той чи інший рівень дорівнює подвійному квадрату квантового числа.

$$N = 2n^2$$

період	1	2	3	4	5
шар	K	L	M	N	Q
$2n^2$	2	8	18	32	...

Повністю заповнений електронний рівень - дуже стійкий.

Найкращу стійкість мають рівні з 2 і 8 електронами. Такі елементи не вступають в хімічні реакції і цим пояснюється стійкість інертних газів.

2. **Орбітальне або побічне квантове число** – визначає форму орбіти і енергію електронів на підрівні.

Позначається буквою l і приймає значення $(n - 1)$, тобто 0, 1, 2, 3, 4, ... ∞ .

Ми знаємо тільки дві форми орбіт: це кругову і еліптичну. Еліпси бувають різні (більш і менш витягнуті).

Кількість форм орбіт дорівнює номеру періоду.

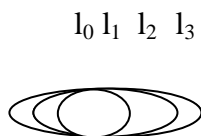
Наприклад, якщо орбітальне квантове число дорівнює 0 (для 1 періоду $n - 1$), то електрони рухаються по колу і утворюють кулю.

Для 2 періоду $l = 1$, в цьому випадку електрони будуть рухатися не по колу, а по еліпсу.

Для 3 періоду $l = 2$ – еліпс витягнутий.

Для 4 періоду $l = 3$ – еліпс ще більш витягнутий і т.д.

Таким чином все це можна уявити:



- $l = 0$ кругова орбіта
- $l = 1$ еліптична
- $l = 2$ витягнутий еліпс
- $l = 3$ більш витягнутий еліпс

Так як орбітальне квантове число показує (визначає) форму орбіти (а їх буває, як ви вже знаєте дві) і енергію електронів на підрівні, то виникає запитання: “Звідки беруться підрівні?”.

Виявляється при збудженні атома (дії тепла, рентгено-променів і т. д.) електрони, знаходячись на одному і тому ж рівні (n), ведуть себе по різному: ті електрони, які рухаються по колу мають в будь-якій точці енергію однакову, зв'язок з ядром найбільший, а ті що рухаються по еліпсу – як різний зв'язок з ядром так і енергію. Тому вони легше піддаються збудженню.

Ці обставини указують на те, що енергетичні рівні мають підрівні, які позначаються:

s ($l = 0$); **p** ($l = 1$); **d** ($l = 2$); **f** ($l = 3$);

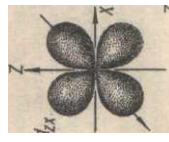
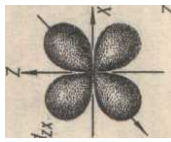
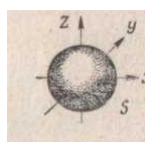
Кількість підрівнів чисельно рівняється номеру рівня або періоду, тобто:

Період $l = 1$ рівень = 1 підрівню **s**
 -//- 2 = 2 -//- = 2 -//- **s, p**
 -//- 3 = 3 -//- = 3 -//- **s, p, d**
 -//- 4 = 4 -//- = 4 -//- **s, p, d, f**

Крім цього слід відзначити, що кожний підрівень містить на собі тільки йому властиві електрони, які мають таку форму електронних хмар:

s **p** **d** **f**

Кулі гантелі пропелера метелика



Максимальну кількість електронів, яку може вмістити підрівень розраховують по формулі:

$$X = 2(2l + 1), \text{ тобто:}$$

1.	підрівень – 2	електрона –	s^2
2.	--	6	-- p^6
3.	--	10	-- d^{10}
4.	--	14	-- f^{14}

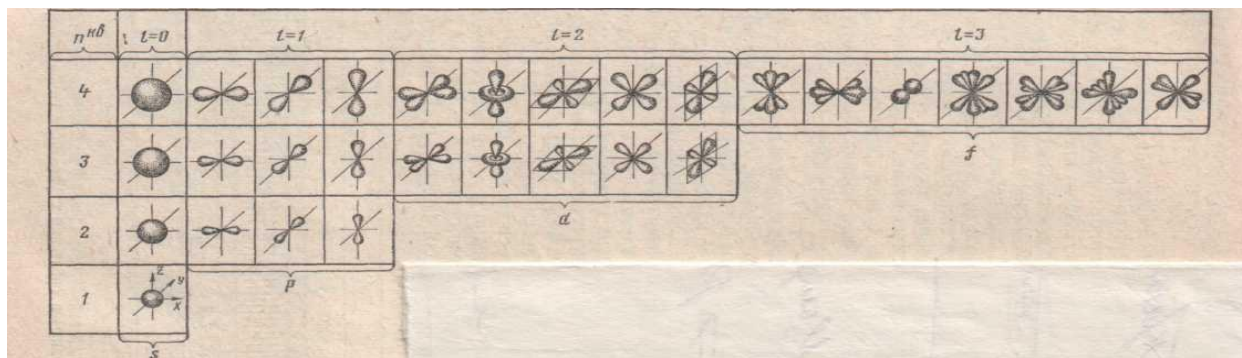
Кількість електронів на підрівні показуємо у вигляді ступеня (більше 32 електронів не буває).

Кількість орбіталей на підрівні визначаємо по формулі:

$2l + 1$, де l – орбітальне квантове число.

Таким чином на першому

s – підрівні	буде	$2(n-1) + 1$	=	1 орбіталь
p	--	--	--	3 орбіталі
d	--	--	--	5 орбіталей
f	--	--	--	7 орбіталей



Форми електронних хмар атомів перших орбіталей на s , p , d , f підрівнях.

чотирьох періодів і кількість

3. **Магнітне квантове число** – показує орієнтацію орбіталей відносно магнітної осі атома.

Позначається буквою m_l і приймає значення $2l + 1$. (від $-l$, через 0 , до $+l$, на кожному підрівні).

Таким чином, для:

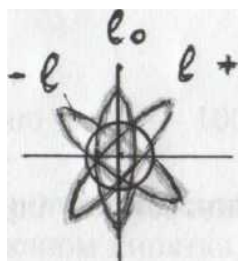
1 періоду s - становище:

$m_l = 2l + 1 = 2 \times 0 + 1 = 1$, тобто це кругова орбіта (форма кулі).

2 період, p – становище, має 3 орієнтації

3 період, d – становище, має 5 орієнтацій

4 період, f – становище, має 7 орієнтацій.



Орієнтації орбіт для 2 періоду.

4. **Спінове квантове число** – показує рух електрона навколо своєї осі.

Позначається m_s і приймає значення $\pm 1/2$. Коли електрон обертається за часовою стрілкою $+1/2$, проти $-1/2$.

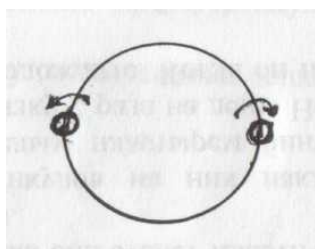


Схема обертання електронів

А тепер знаючи 4 квантові числа можна зробити підсумки і все звести в одну таблицю. Де можна легко з орієнтуватися і відстежити матеріал, який наданий попередньо.

Період	елект. шар, рівень	підрівень = номеру рівня		кількість орбіталей (n^2)		Кількість електронів		
						на підрівні $2(2l+1)$		на рівні $(2n^2)$
1	K	1	s	1	1s	2	s^2	2
2	L	2	s p	4	1s 3 p	2 6	s^2 p^6	8
3	M	3	s p d	9	1 s 3 p 5d	2 6 10	s^2 p^6 d^{10}	18
4	N	4	s p d f	16	1 s 3 p 5 d 7 f	2 6 10 14	s^2 p^6 d^{10} f^{14}	32

Лекція 2. БУДОВА АТОМА. (продовження)

1. Електронні формули та їх написання.
2. Порядок заповнення електронами енергетичних рівнів і підрівнів.
3. Принцип Паулі.
4. Правило Хунда.
5. Правило Клечковського.
6. Періодична система елементів Д. І. Менделєєва.
7. Електронні родини.

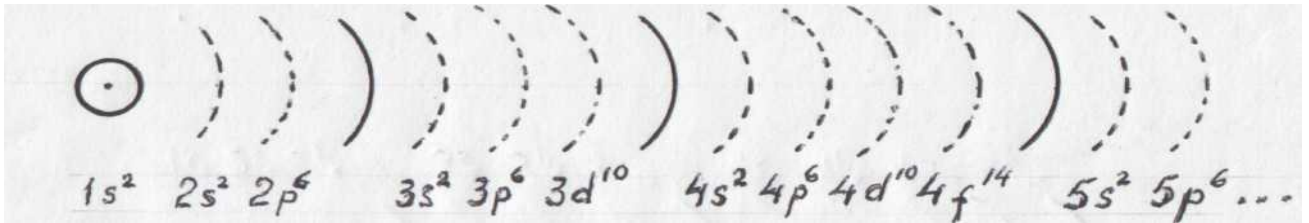
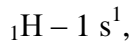
Для написання електронної формули треба знати:

1) Арабськими цифрами 1, 2, 3, 4 ... пишемо номер періоду в якому знаходиться даний елемент.

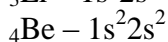
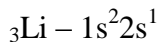
2) Латинськими буквами s, p, d, f пишемо підрівні на яких знаходяться електрони.

3) Кількість електронів на підрівні показуємо у вигляді ступеня.

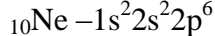
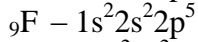
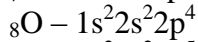
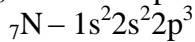
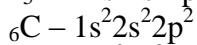
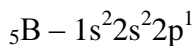
Наприклад, **водень** – знаходиться в першому періоді, який має один підрівень s, на цьому підрівні рухається один електрон, тоді:



Гелій закінчує перший період, який є фундаментом для побудови 2-го періоду, тоді:

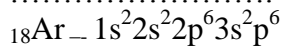
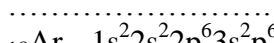
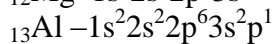
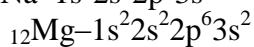
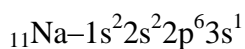


Так як берилій заповнив s підрівень і з **бору** починається p підрівень, то запишемо:

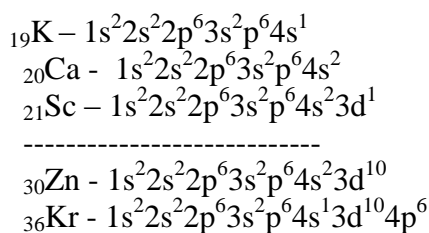


Таким чином другий період закінчується інертним газом неоном.

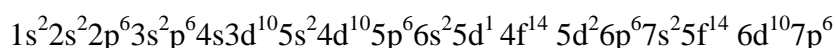
Другий період являється фундаментом для побудови 3^{го} періоду, який починається із натрію.



Так як магній повністю своїми електронами заповнив **s** - підрівень, то слідуючий елемент алюміній почне заповнювати **p** - підрівень. Аргоном закінчується 3^й період, але в ньому залишився незаповнений **d**-підрівень, його заповнюють своїми електронами елементи 4^{го} періоду.

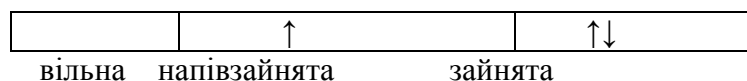


В цьому разі 4-й період закінчився, а в нього залишилося 2 незаповнені підрівня d і f і т.д.



Графічне зображення електронних формул.

В основу побудови беруть уявлення про орбіталь, як енергетичну комірку. Її умовно зображують у вигляді квадрату (комірки), а електрони, які знаходяться на орбіталях, зображують у вигляді стрілок.



А тепер звернемося до періодичної системи і будемо її будувати як дім, з фундаменту.

Перший період має 1 - рівень (K), 1 підрівень (s), 1 орбіту і 1 орбіталь.

Водень має 1 електрон, його заносимо в квадрат (комірку), як стрілку. Гелій має 2 електрони, тоді другу стрілочку пишемо навпаки.

Це робиться так, відповідно *принципу швейц. уч. Паулі*, який вивчаючи спектри атомів у 1927 році установив: **"В атомі не може бути навіть 2-х електронів з однаковими значеннями 4-х квантових чисел"**. (Різниця у спіновому числі).

N	4									
M	3								}	
L	2	↑↓	↑	↑	↑	}				
K	1	↑↓	}			d		f		
		s	p							

Другий період має 2 рівня – **K** і **L**, 2 підрівня **s** і **p**, 2 орбіти (1 кругову і 1 еліптичну) і 4 – орбіталі (1s і 3p). Цей період складається з 8 електронів, у них усіх на першому рівні K рухаються 2s електрон (1 s²), на другому рівні L, який має 2 підрівні s і p і 4 орбіталі (1 s і 3 p) у елемента Li на s орбіталі знаходиться 1 електрон, у Be – 2.

На p підрівні у атома бора буде 1 електрон, вуглецю – 2, азоту – 3 і т.д.

Один електрон на одній орбіталі, або одна стрілочка в одному квадраті, вказує на валентність елемента в нормальному стані.

Коли є не зайнята орбіталь на рівні, то в збудженому становищі елемента (температура, облучення...), електрони з одного підрівня можуть переходити на другий, тобто з однієї орбіталі на другу. При цьому валентність збільшується. Той же бор в нормальному стані буде мати валентність 1, а в збудженому – 3.

Далі йде вуглець, у нього електрони не спарюються, а розміщуються по одному на орбіталі. Таким чином вуглець в нормальному стані має валентність – 2, а в збудженому – 4;

- азот – 3 і в нормальному і в збудженому
- кисень – 2 – // –
- фтор – 1 – // –
- неон – 0 – // – він буде інертним газом.

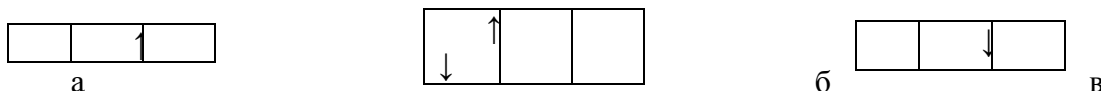
Можна заперечити: елемент азот має всі 5 валентностей, але ступінь окислення у нього при цьому помінявся: – був негативний – став позитивний.

$\text{N}^{-3}\text{H}_3^{+1}$ $\text{N}_2\text{O}_5^{+5-2}$, а тому він віддав 5 електронів.

Все це робиться відповідно **правилу Хунда**:

„електрони на орбіталах одного підрівня розподіляються так, щоб їхнє сумарне спінове число m_s було максимальним, або

“Кожний електрон старається зайняти одну орбіталь на підрівні”.



Для стану „а” сума $m_s = +1/2 + 1/2 = 1$, для „б” і „в” сума $m_s = +1/2 + (-1/2) = 0$.

В цьому разі, найстійкішим буде стан „а”, коли електрони в межах підрівня розміщуються на різних орбіталах і мають однаковий спін.

Так як електрони мають негативний заряд, вони відштовхуються один від одного і тому займають різні орбіталі, не спарюючись. Коли на підрівні немає вільних орбіталей, електрони починають спарюватися. В цьому заключається фізичний зміст правила Хунда.

Третій період – має 3 рівні,
3 підрівні,
9 орбіталей і
8 елементів

Заповнення електронами енергетичних рівнів і підрівнів йде так же само, як у 2-му періоді, тобто по правилу Хунда і принципу Паулі.

В результаті **d** підрівень залишився незаповнений. Його будуть заповнювати елементи 4 періоду.

Четвертий період має: 4 – рівня, 4 – підрівня, 16 орбіталей.

В цьому періоді $4s^1$ і $4s^2$ орбіталі мають меншу енергію ніж 3d, тому такі елементи як калій і кальцій, заповнюють 4s підрівень, а тоді – 3d (це починається із Sc і закінчується Zn). Потім йде заповнення 4p підрівня, починаючи із галія.

Це відбувається тому, що електрон прагне зайняти енергетичний підрівень більш вигідний - нормальний (низький, основний). **Усі інші квантові стани будуть збудженими.**

В 4-му періоді залишились незаповнені 2 підрівні **d** і **f**. В 4 і 5 періодах між s і p підрівнями йде “уклинювання” **d** підрівня із 10 елементами, що приводить до збільшення періоду до 18 елементів.

В 6 і 7-му періодах має місце “уклинювання” f підрівня, який утримує 14 електронів (елементів), збільшуючи період до 32 елементів.

В цьому разі домінуюча роль головного квантового числа піддається сумніву.

Російський учений В.М.Клечковський запропонував :

заповнювати атомні орбіталі по сумі головного і орбітального квантових чисел ($n + l$), починаючи з меншим значенням суми до більшої (перше правило Клечковського).

Наприклад, беремо калій (K) і кальцій (Ca). У них $n = 4$; $l = 0$; сума $n + l = 4 + 0 = 4$, а для **d**-орбіталей $n = 3$; $l = 2$; сума $n + l = 3 + 2 = 5$.

Значить спочатку повинен заповнюватися 4s підрівень, а тоді 3d.

4s² підрівень заповнив Ca, далі йде Sc. Виникає питання – який із підрівнів з однаковою сумою **n + l** буде заповнюватися першим:

$$3d (n = 3; l = 2) = 5$$

$$4p (n = 4; l = 1) = 5$$

$$5s (n = 5; l = 0) = 5$$

В цьому випадку треба застосувати **друге правило Клечковського**.

За рівних значень суми ($n + l$) заповнення орбіталей йде від меншого значення **n** до більшого. Тоді 3d, 4p, 5s.

Заповнення енергетичних підрівнів в атомах.

Електронні формули атомів дають змогу обґрунтувати розміщення елементів і їх властивості в періодичній системі.

N+1	n	l	
1	1	0	1 ₀ , 1s
2	2	0	2 ₀ , 2s
3	2	1	2 ₁ , 2p
3	3	0	3 ₀ , 3s
4	3	1	3 ₁ , 3p
4	4	0	4 ₀ , 4s
5	3	2	3 ₂ , 3d
5	4	1	4 ₁ , 4p
5	5	0	5 ₀ , 5s
6	4	2	4 ₂ , 4d
6	5	1	5, 5p
6	6	0	6 ₀ , 6s
7	4	3	4 ₃ , 4f

Періодичний закон і система Д.І. Менделєєва.

До часу відкриття періодичного закону було відомо 63 елемента.

По мірі накопичення знань про властивості хімічних елементів настала необхідність в їх класифікації. Багато хіміків намагались розробити систему елементів. Так нім. Учений Деберейнер склав тріади із подібних елементів, англ. Хімік Ньюлендс помітив, що властивості елементів повторяються через 8 елементів (закон октав), фр. Шанкуртуа розмістив елементи по крученим сходам, де елементи розміщуються один під одним повторяли властивості. Але не один з них не зумів помітити основні закони хімії. Цю задачу було вирішено російським ученим Д.І. Менделєєвим в 1869 р.

За основу він узяв атомну вагу елементів, розтасувавши їх в порядку збільшення. При цьому було виявлено, що хімічні властивості елементів повторялись в перших 3-х періодах через 8 елементів (крім першого), в 4 і 5 – через 18, а в 6 і 7 через 32. Таку залежність він назвав періодичною і у 1869 р сформулював періодичний закон.

Властивості простих тіл і їх сполук перебувають у періодичній залежності від атомних ваг елементів.

Але, коли було відкрито більше елементів, виявилось, що таке формулювання закону не відповідає дійсності. Наприклад, такі 3 пари елементів (Te і J; Co і Ni; Ag і K) розміщені не в порядку зростання атомних мас.

Крім цього у 1910 – 1911 рр. Було відкрито ізотопи – атоми з однаковими хімічними властивостями, але різною масою.

Вивчаючи рентгенівські спектри англ. учений Мозлі у 1913 р. Прийшов до висновку, що:

корні квадратні з оберненої величини довжин рентгенівських хвиль знаходиться в лінійній залежності від порядкового номеру елементу.

Це привело, що заряд ядра числено рівний його порядковому номеру, а значить властивості елементів залежать від заряду ядра. Тому закон дістав нове формулювання.

Властивості хімічних елементів і їх сполук перебувають у періодичній залежності від зарядів ядер атомів.

Заряд ядра обумовлюється кількістю протонів в атомі. На це вказує порядковий номер елемента.

Кількість протонів в ядрі дорівнює кількості електронів, які рухаються навколо ядра.

Щоб визначити нейтрони треба від атомної маси елемента відняти порядковий номер. Наприклад, Cl – порядковий номер 17, це значить, що в нього 17 – протонів, 17 – електронів і 18 – нейтронів ($A - N = 35 - 17 = 18$).

Періодична система має 7 періодів. Номер періоду вказує на кількість енергетичних рівнів. Число елементів у періоді відповідає числу електронів, які можуть розміститися на підрівнях, що заповнюються в даному періоді.

Як раніше було сказано, що перші 3 періоди називаються малими, бо властивості елементів повторюються через 8 елементів, крім першого. Усі останні - великими, де в 4 – 5 періодах властивості повторюються через 18 елементів, а в 6 і 7 - через 32 елемента.

Періодична система має 8 груп. Група вказує на кількість електронів на зовнішньому рівні, тобто на валентність (ступінь окислення) елемента у збудженому стані, в якійсь сполуці, чи то з воднем, киснем, або другим елементом.

Кожна група має головну і побічну підгрупу. У побічних підгрупах містяться метали, а в головних метали і неметали. Різкої межі між ними провести не можна, тому є амфотерні елементи.

Нульова група – це група інертних газів, хоча це не зовсім вірно. Як ви знаєте із розміщення електронів по орбіталям було доказано, що Ar це не інертний газ. І дійсно, на сьогодні ми маємо більше 100 сполук аргону.

Усі елементи в періодичній системі розподіляються на 4 сімейства : s, p, d і f. Це залежить від того який підрівень закінчує рівень.

Лекція 3. Хімічний зв'язок і будова молекул

План.

1. Загальне уявлення про хімічний зв'язок.
 - 1.1 Метод валентного зв'язку (ВЗ).
 - 1.2 Метод молекулярних орбіталей (МО).
2. Ковалентний зв'язок.
 - 2.1. Енергія і довжина зв'язку.
 - 2.2 Сигма і Пі зв'язки.
 - 2.3 Гібридизація зв'язку.
 - 2.4 Ковалентність, направленість і насиченість зв'язку.
 - 2.5 неполярний і полярний зв'язок. Дипольний момент
 - 2.6 Поляризація зв'язку.
3. Іонний зв'язок.
4. Металічний (металевий) зв'язок.
5. Донорно–акцепторний зв'язок.
6. Водневий зв'язок.

Як відомо, хімічний зв'язок – це зв'язок між атомами в молекулах. В нашу задачу входить, з'ясувати природу цього зв'язку, знайти ті рушійні сили, які примушують атоми з'єднуватися в молекули.

Дійсно, чому наприклад, в природі ми зустрічаємося не з атомами кисню, а з молекулами, не з атомами азоту, а з молекулами.

Природа хімічного зв'язку надто складна. На різних етапах розвитку наука розкривала її по різному. Стародавні греки говорили, що одні атоми з'єднуються один з одним тому, що кохають одне одного, а другі не з'єднуються, бо повні ненависті один до одного.

Це безумовно елементарний підхід. По суті справи, треба було пояснити чому одні атоми кохають один одного, а другі ненавидять. Але греки при цьому скромно мовчали.

У вік розвитку механіки, хімічний зв'язок представлявся таким чином: атоми уявлялись як шестерні і коли зуб'я робили зачеплення, то зв'язок відбувався, у протилежному разі зв'язку не могло бути.

Запитання про природу хімічного зв'язку було розв'язане після того, як відкрили будову атома і особливо хвильову природу електрона.

Так що сучасне вчення про хімічний зв'язок – це дітище ХХ віку. Займалися хімічним зв'язком: англ. учений Томсон, нім. учений Коссель, амер. Льюїс, рос. Пісаржевський і Бутлеров.

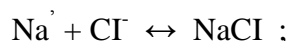
На цей час виділяють такі види хімічного зв'язку:

1. Ковалентний.
2. Іонний.
3. Металічний (металевий).

Різноманітністю ковалентного зв'язку є *координативний або донорно - акцепторний і водневий*.

А тому не дивно, що ми почнемо знайомство із ковалентного зв'язку. При дослідженні питання про хімічний зв'язок користуються 2 методами:

1. **Метод валентного зв'язку (ВЗ)** – розвинуто Гайтлером і Лондоном, заключається в тому, що в створенні хімічного зв'язку приймають участь не всі електрони атома, а тільки валентні.



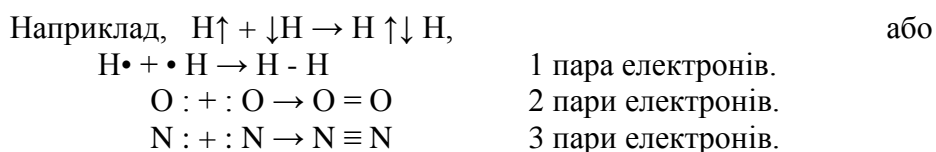
Зв'язок в цьому випадку уявлявся як локалізований, утворений загальною парою електронів. Або з врахуванням хвильових властивостей електронів – йде перекривання електронних хмар, утворених валентними електронами.

2. **Метод молекулярних орбіталей (МО)** – заключається в тому, що в створенні зв'язку приймають участь усі електрони атома тільки з різною часткою участі в цьому зв'язку. Цей метод більш сучасний, але і більш важкий у вивченні.

Для студентів не хімічних спеціальностей підходить більш наочний і простіший у вивченні метод ВЗ.

Таким чином, займаючись хімічним зв'язком ам. уч. Льюїс (1916 р.) дає визначення ковалентного зв'язку:

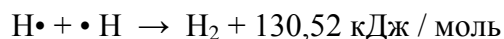
Ковалентний зв'язок – це хімічний зв'язок, який здійснюється за рахунок однієї, або декількох пар неспарених (поділених) електронів.



***Рушійні сили утворення зв'язку.
Поняття про енергії зв'язку.***

Давайте трохи поміркуюємо, які ж все таки сили заставляють атоми об'єднуватися в молекули. З термодинамічної точки зору, такою силою є виділена енергія з атомів при утворенні молекул. Тобто молекула по порівнянню з атомами, які її утворюють, буде мати менший запас енергії, вона енергетично вигідна, більш стійка ніж система із атомів.

Розглянемо випадок утворення молекули водню із атомів:



Із рівняння видно, що при утворенні 1 г/моля водню відбувається виділення тепла (енергії).

Енергія, яка виділяється при утворенні 1г/моля речовини із атомів називається енергією зв'язку.

Наприклад, коли при утворенні г/моля водню утворюється 130,52 кДж/моль тепла, то для її руйнування потрібно стільки ж енергії. Звідси можна зробити висновок, що енергія зв'язку характеризує міцність зв'язку. Чим більше значення енергії зв'язку, тим зв'язок стійкіший.

Наприклад, беремо однотипні молекули галогеноводневих сполук і дивимося як змінюється енергія зв'язку при переходжені від HF до HI.

H-F	565	кДж/моль
H-Cl	431	кДж/моль
H-Br	364	кДж/моль
H-I	297	кДж/моль

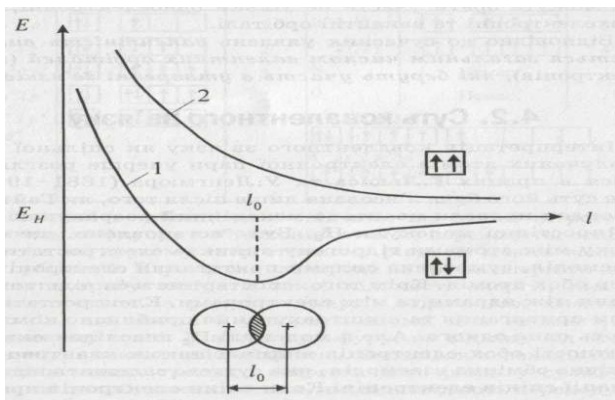
Із цього видно, що найбільшою енергією володіє HF, яка знижується до HI.

Значить найменш стійкою молекулою у водному розчині буде HI. Тому вона буде сильнішою ніж HF.

Поняття про довжину зв'язку.

Ми розглянули випадок утворення молекули водню із енергетичної точки зору. Зупинимось на цьому питанні більш докладніше.

Покажемо на графіку, як змінюється енергія системи при утворенні молекули водню.



Енергетична діаграма утворення молекули водню.

Як видно із рисунка при зближенні двох атомів водню в яких електрони з паралельними спінами, енергія системи зростає. Це відбувається тому, що сили відштовхування між електронами і між ядрами обох атомів перевершують сили притягіння. А тому, така молекула із атомів утворитися не може.

У 2-му варіанті в утворенні молекули водню приймають участь атоми в яких електрони з антипаралельними спінами.

Енергія системи по мірі зближення зменшується і на відстані $0,74\text{Å}$ має найменшу величину. Отже, утворення молекули відбувається.

Молекула водню, в цьому разі, найбільш стійка тому, що сили притягіння і сили відштовхування урівноважуються. Цим характеризується відстань між атомами в молекулі, яку вони утворили ($0,74\text{Å}$).

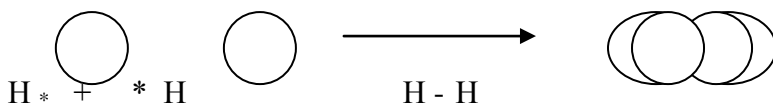
Отже, між'ядерну відстань ще можна назвати довжиною зв'язку.

При дальшому зближенні атомів водню енергія системи зростає, а тому сили відштовхування збільшуються, молекула стає нестійкою. В цьому випадку між'ядерна відстань збільшується, а енергія – зменшується.

А тепер набула черга вяснити друге питання.

Що заставляє атоми з'єднуватися у молекули з хвильової природи електрона? При утворенні молекули водню із атомів не тільки йде зміна енергії, а й щільність електронних хмар.

У кожного атома водню найбільша щільність (густина) електронної хмари знаходиться на відстані $0,53\text{Å}$. При з'єднанні в молекулу довжина зв'язку повинна бути $0,53 + 0,53 = 1,06\text{Å}$. Але так як електронні хмари проникають одна в одну, то довжина зв'язку зменшується до $0,74\text{Å}$.



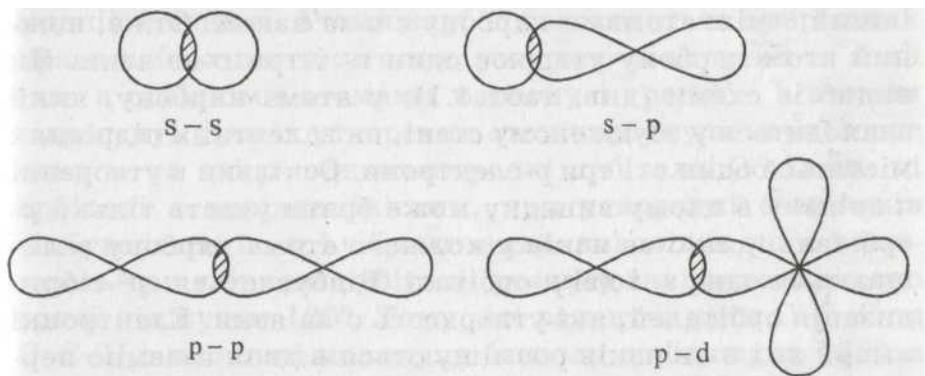
Електронна щільність в межах молекули, як ми бачимо, розподілена нерівномірно. Вона збільшена, головним чином по лініям хімічного зв'язку, а тому в цьому місці концентрується негативний заряд, до якого притягуються ядра атомів. Утворена таким чином молекулярна орбіталь має більш низький енергетичний рівень, чим атоми які її утворили, а тому відбувається виділення енергії ($130,52\text{ кДж/моль}$). Молекула водню, яка утворилася стійка.

Поняття про δ і π зв'язках

Виявляється далеко не байдуже яким чином йде перекривання електронних хмар. Завжди більш переважне те направлення, яке приводить до максимального їх перекриття, тобто до

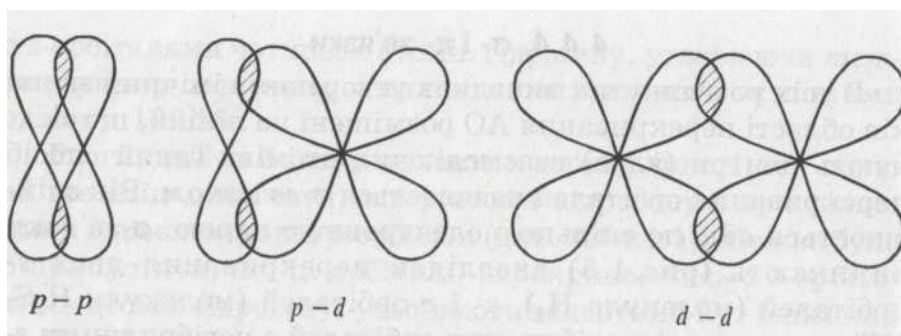
утворення найбільш щільної молекулярної хмари. Ураховуючи направленість ковалентного зв'язку, розрізняють δ і π зв'язки.

Коли перекривання електронних хмар йде вздовж лінії з'єднуючих центри ядер атомів, то такий зв'язок називається δ . Наприклад,



δ - зв'язки

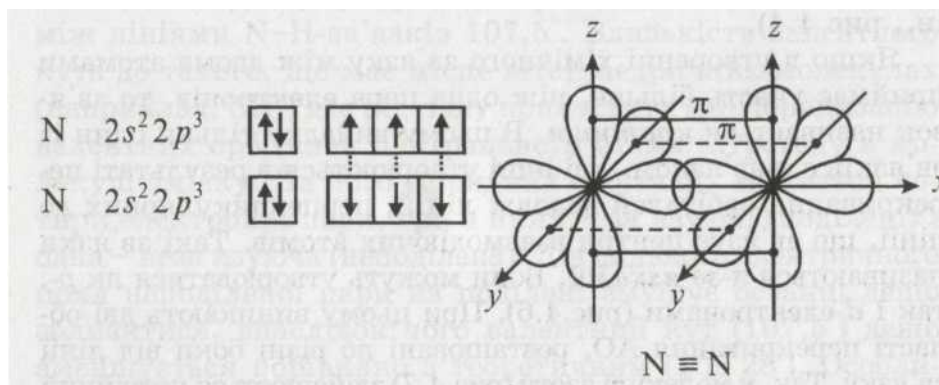
Коли перекривання електронних хмар йде перпендикулярно лінії з'єднуючих центри ядер атомів, такий зв'язок називається π .



π зв'язки

При зближенні двох атомів азоту, спостерігаємо три атомних зв'язки: Один — δ і два — π_1, π_2 .

Перекривання електронних орбіталей у молекулі азоту.



Міра перекривання електронних хмар у випадку δ зв'язку значно більша ніж π . Тому δ зв'язок міцніший за π .

$$\delta = 4,68 \text{ е.в.}$$

$$\pi_1 = 3.12 \text{ --/--}$$

$$\pi_2 = 1.96 \text{ --/--}$$

Наприклад, молекула водню утворена δ зв'язком. Кисню – δ і π, азоту – δ і π₁ і π₂.

Тому ці молекули і ведуть себе по різному. Молекула Н₂ – буде менш стійка, тобто більше реакційно здібна чим О₂ і N₂. Молекула N₂ – стійка, її стійкість прирівнюється інертному газу. Тому в природі їх: Н₂ – 1%; О₂ – 21%; N₂ – 75%.

Наявність π – зв'язку в молекулах органічних сполук призводить до реакцій приєднання, внаслідок розриву π – зв'язку.

Поняття про гібридизацію зв'язку і форму молекул

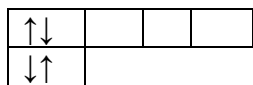
Коли декілька зв'язків утворюються електронами, які в атомах належать різним орбіталям (підрівням) не дуже відрізняючихся по енергії, тоді відбувається гібридизація. Простіше: коли в утворенні зв'язку приймають участь електрони, які знаходяться на суміжних підрівнях, тоді відбувається гібридний зв'язок.

Розглянемо декілька випадків гібридизації.

1. Гібридизація однієї s і однієї p орбіталі (sp¹ – гібридизація = 2). Така гібридизація відбувається при утворенні галогенідів BeCl₂, ZnCl₂, CdCl₂, і HgCl₂.

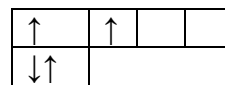
Атоми цих елементів у нормальному стані мають на зовнішньому рівні 2-спарених s-електрона. При збудженні один s-електрон стає p-електроном, тобто з'являються 2 неспарених електрона, один з них s, другий – p.

Наприклад, Be – його електронна формула 1s²2s², по електронним орбіталям електрони розподіляються:



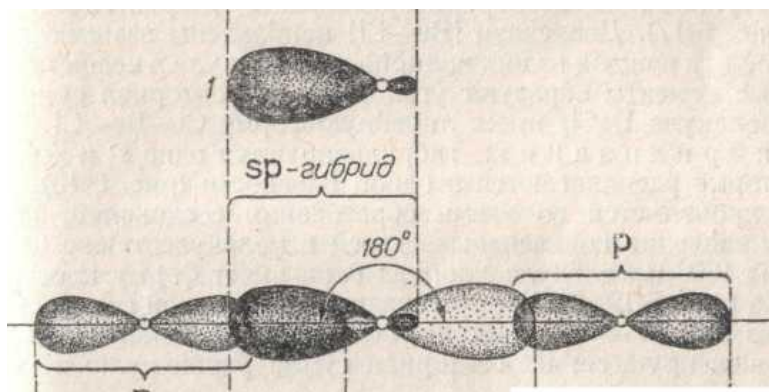
S

У нормальному стані



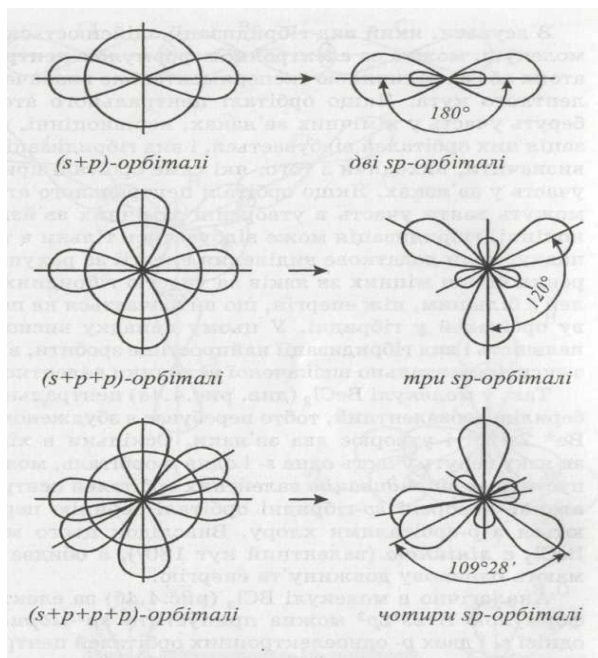
У збудженому стані

В результаті виникнення хімічного зв'язку BeCl₂, ці дві різні орбіталі перетворюються в дві однакові гібридні sp¹ орбіталі.



Утворення молекули BeCl₂.

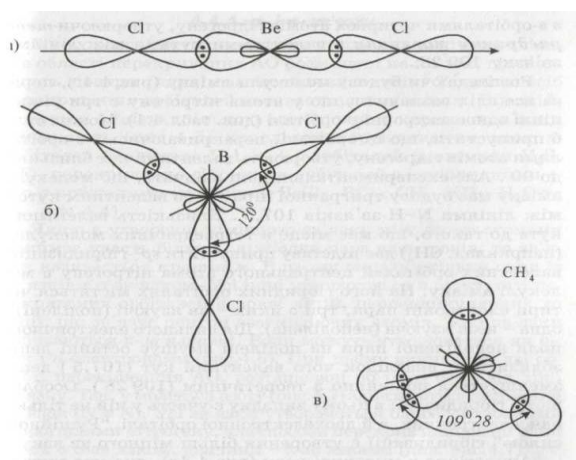
Цими орбіталями Be з'єднується з p електронами хлору. Внаслідок цього збільшується зона перекривання орбіталей і утворюються міцніші зв'язки.



Гібридизація s - і p - орбіталей

2. Гібридизація однієї s і 2-х p орбіталей (sp^2 – гібридизація = 3). Така гібридизація спостерігається при утворенні сполук бора. Збуджений атом бора має 3 неспарених електрона (1- s і 2 - p).

При утворенні зв'язку BCl_3 , $B(OH)_3 \leftrightarrow H_3BO_3$ із 3-х орбіталей утворюється 3 гібридні sp^2 орбіталі, розташовані під кутом 120° .



Перекривання електронних хмар у простих молекулах.

3. Гібридизація однієї s і 3-х p орбіталей (sp^3 – гібридизація = 4).

Утворення sp^3 –гібридизації характерне для вуглецю і його аналогів.

Вуглець у збудженому стані має 4 неспарених електрона 1s і 3p.

При утворенні хімічних сполук орбіталі цих електронів перетворюються в 4 гібридні sp^3 – орбіталі, які в сполуках CH_4 , CCl_4 і т.д., напрямлені під кутом $109,5^\circ$.

Проте утворення гібридного зв'язку проходить не завжди. Це коли зв'язок слабкий і не компенсує збільшення енергії s електронів.

Поняття про ковалентність, направленість і насиченість зв'язку.

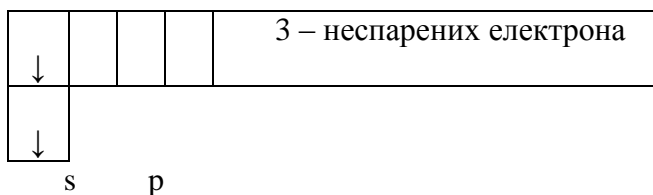
В утворенні зв'язку приймають участь 1,2,3,... неспарених електронів.

Кількість неспарених електронів атомів, які приймають участь в утворенні зв'язку називається ковалентністю зв'язку елемента.

Наприклад, ковалентність водню в молекулах H_2 , HCl рівна одиниці, $H-H$, $H-Cl$

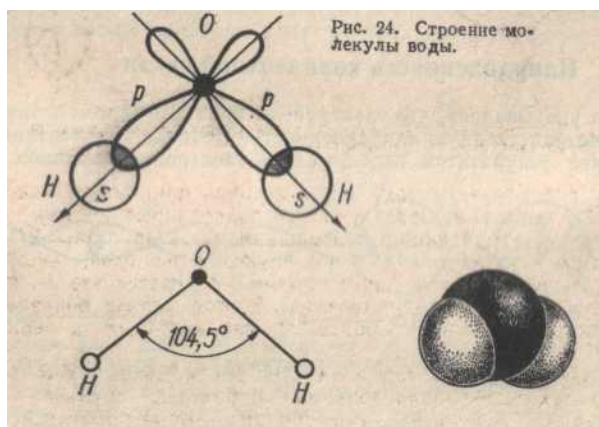
Кисню – в O_2 , H_2O ... = 2 $O=O$

Азоту – N_2 , NH_3 ... = 3 $N \equiv N$



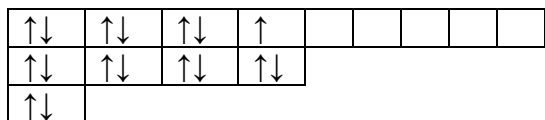
Розглянемо більш досконаліше молекулу води. Ураховуючи те, що р-хмаринки в атомі кисню орієнтовані в просторі під кутом 90° , можна сказати, що молекула води повинна мати кутову форму 90° . Але вона має кут $104,5^\circ$. Збільшення кута от 90° до $104,5^\circ$ пояснюється тим, що s хмари водню починають відштовхуватись між собою.

Як бачимо, на основі метода **В.З.** можна передбачити геометрію молекули.



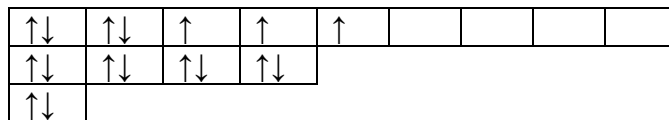
Будова молекули води

Виявляється, що не всі елементи мають постійну ковалентність, як H_2 , O_2 , F . Більшість атомів мають змінну ковалентність, це зумовлено тим, що атом можна перевести в збуджене становище. Наприклад, то й же хлор: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.



Збуджений стан

Ковалентність = 1



Нормальний стан

Ковалентність може бути: 3, як показано, а також 5, 7.

Таким чином було доказано, що аргон не являється інертним газом, для нього ковалентність може бути 0, 2, 4, 6, 8. Тому на сьогодні, ми знаємо більше чим 100 сполук аргону. Так само ведуть себе і другі "інертні гази".

Але в будь-якому випадку атом елемента може утворювати з другим атомом певне число ковалентного зв'язку, яка дорівнює максимальній кількості неспарених електронів. Така властивість елементів називається **насиченістю зв'язку**.

Насиченість зв'язку для таких елементів буде: С - 4, N - 3(5), O - 2, S - 6, Cl - 7, Ar - 8, Ne - 0.

Ковалентно - неполярний і полярний зв'язок. Дипольний момент.

Ковалентно - неполярний і полярний зв'язок треба розглядати з точки зору електронегативності елементів.

Електронегативність – це комплексна характеристика енергії іонізації і спорідненості до електрону.

Енергія іонізації – це така енергія яку треба затратити, щоб відірвати електрон, від атома або іону; енергія іонізації по періодам збільшується зліва – направо, по групам збільшується знизу – вверху.

Металічні властивості із збільшенням енергії іонізації зменшуються.

Енергія спорідненості – це така енергія яку треба затратити щоб приєднати електрон до атома, або іону.

Вона протилежна енергії іонізації, але математично не дорівнює їй. Наприклад, від атому металу можна відірвати електрон $\text{Na} - 1e$ Na^{+1} , а приєднати до атому не можливо (до іону Na^{+1} можна і ці енергії будуть рівні).

Електронегативність як і енергія іонізації по періодам зліва – направо зростає по групам знизу – вверху.

Cs	H	F
0,7	2,1	4
менш.	ср.	більш.

А тепер, коли в утворенні зв'язку приймають участь атоми з однаковою, чи майже однаковою електронегативністю - тоді утворюється ковалентний неполярний зв'язок.

$\text{H} - \text{H}$; $\text{O} = \text{O}$; $\text{N} \equiv \text{N}$; $\text{H} - \text{Cl}$ – газ.

У цих молекул електричні “центри ваги” позитивних і негативних зарядів збігаються. В цьому випадку загальна електрона густина розташована на однаковій, або майже на однаковій відстані від ядер обох хімічно зв'язаних атомів. Такі речовини не створюють навколо себе великих електричних полів. Це в основному газу. Молекули їх неполярні.

Коли в утворенні зв'язку приймають участь атоми з різною електронегативністю (але відрізняються на невелику величину), то утворюється ковалентно–полярний зв'язок.

Наприклад, CO , HCl , HF и т. д.

У цих молекул електричні “центри ваги” позитивний і негативних зарядів не збігаються. Утворюється, так, би мовити, два полюса негативний і позитивний $\text{H}^{+} - \text{F}^{-}$. В цьому разі загальна електрона густина зміщена до атома з більшою електронегативністю. Такі молекули будуть полярними, або дипольними.

Відстань між “центрами ваги” позитивних і негативних зарядів в молекулі називається довжиною диполя.

Ступінь полярності зв'язку виражають дипольним моментом μ . (Дебай). $\mu = e \cdot l$, де e – величина заряду, l – довжина диполя.

В хімії значення дипольного моменту велике. Як правило, чим більший дипольний момент, тим вища реакційна здатність молекул.

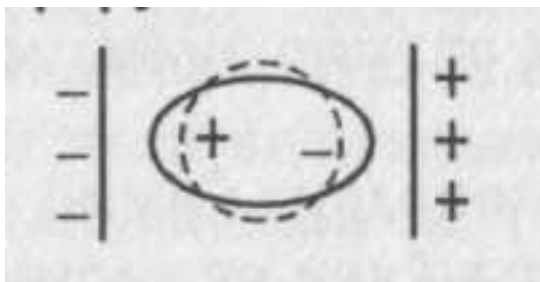
Поляризація ковалентного зв'язку.

Поляризація зв'язку - направлене зміщення позитивних і негативних центрів електричних зарядів під впливом зовнішнього електричного поля.

Електричне поле можуть утворювати другі атоми цієї ж молекули, викликаючи **внутрімолекулярну поляризацію**.

Поляризуючи дію на ковалентний зв'язок можуть здійснювати молекули інших речовин. Такий випадок називається **міжмолекулярною поляризацією**.

При поляризації неполярна молекула може стати полярною, а полярна – іонною...(див. малюнок).



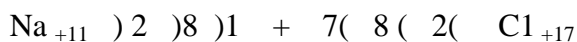
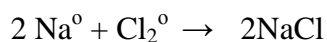
Поляризація неполярної молекули.

Іонний зв'язок

Хімічний зв'язок, виникаючий за рахунок переходу (зміщення) електронів від одного атома до другого називається **іонним зв'язком**, або **це такий зв'язок в якому приймають участь елементи з різною електронегативністю, яка відрізняється на велику величину**.

В цьому випадку відбувається повний перехід певної кількості електронної густини від одного атома до другого.

Цей вид зв'язку характерний для елементів різної хімічної природи. Такий зв'язок відбувається частіше між металами і неметалами. При цьому елементи перетворюються в іони, катіони + і аніони -. Іони утримуються один біля одного силами електростатичного притягання.



Зближення між іонами відбувають до того моменту, коли сили відштовхування будуть рівні силам притягання. Атом натрію віддає електрон хлору і залишається з стійкою 8 електронною орбітальною, а хлор приймає на свою орбіталь цей електрон і так само стає стійким. Таким чином утворюється іонна молекула.

Іонні сполуки характеризуються рядом особливостей по зрівнянню з речовинами молекули яких побудовані по ковалентному типу.

1. Володіють електропровідністю в розплавленому стані.
2. Розчиняються в полярних рідинах, ці розчини теж проводять струм.
3. Відрізняються більш високими температурами кипіння і плавлення.
4. Іони по своїй дії відрізняються від атомів:

Іонне становище можна розглядати як збуджене, іони при цьому володіють високою хімічною активністю. Наприклад, Br_2 – є отрутою для людини, а іон Br^- , NaBr – проявляє заспокійливу дію.

Коли розглянути сполуки елементів якогось періоду з одним і тим же елементом, то іонний характер зв'язку міняється на ковалентний.

- Be : F - іонний зв'язок
- B : F - ковалентний сильно полярний
- C : F - ковалентний полярний
- N : F - ковалентний полярний
- O : F - ковалентний слабо полярний

F : F - ковалентний неполярний

Із цього можна зробити висновок, що природа хімічного зв'язку єдина. Різниця в механізмі виникнення ковалентного та іонного зв'язку немає. Вони відрізняються тільки мірою поляризації електронної хмари молекули (диполями).

Металевий зв'язок

Металевий зв'язок - утворюється між атомами з дуже малою електронегативністю. В такому випадку йде процес делокалізації (розмазування) електронної густини атомів металу між катіонами металу.

Координативний, або донорно – акцепторний зв'язок.

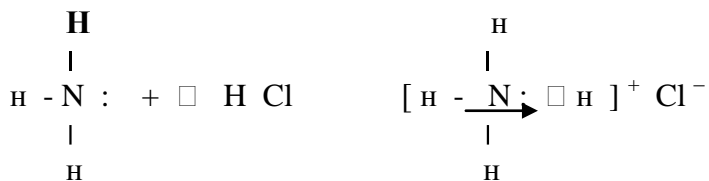
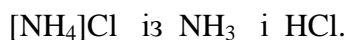
У розглянутих вище видах зв'язку він відбувається за рахунок взаємодії “електрон – електрон”.

Координативний зв'язок – це такий зв'язок, який відбувається за рахунок неподільної пари електронів і вільної орбіталі.

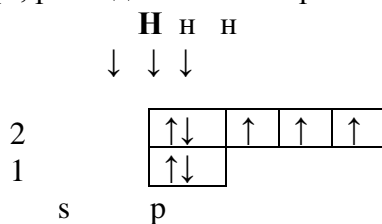
Донором тут являється елемент, який дає неподільну пару електронів.

Акцептором – елемент, який надає вільну орбіталь.

Розглянемо утворення комплексної речовини хлористого амонію:



В цю ж мить напрошується питання, де взяти неподільну пару електронів і вільну орбіталь, звідки їх запозичити? Спочатку розглянемо утворення молекули NH_3 . Електронна формула азоту $1s^2 2s^2 2p^3$, розподілення електронів по орбіталям буде:



З цього видно, що азот має 3 неспарених p електрона і 2s спарених.

Своїми неспареними електронами він утворює зв'язок з 3-ма атомами водню, створюючи при цьому молекулу NH_3 . Але в нього залишається неподільна пара електронів. *Ось де вона береться.*

Тепер розглянемо утворення HCl . В цьому випадку водень має одне ядро, один електрон, одну орбіталь і у водному розчині – малу електронегативність. Хлор володіє 7 валентними електронами і великою електронегативністю. Тому він стягує на свою незавершену орбіталь електрон водню, у якого остається вільна орбіталь і ядро. *Ось де береться вільна орбіталь. А вільна орбіталь і неподільна пара електронів утворюють донорно–акцепторний зв'язок, який характерний для комплексних сполук.*

Водневий зв'язок

Це один із видів ковалентного зв'язку. **Водневий зв'язок – це зв'язок, який здійснюється за рахунок атома водню, а вірніше за рахунок протона водню.** Виникнення водневого зв'язку можна коротко пояснити дією електростатичних сил. Наприклад, утворення молекули HF.



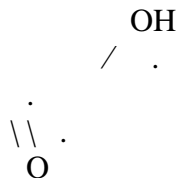
У цьому випадку F володіючи великою електронегативністю стягує на себе разом з орбіталлю електрон водню, у якого залишається тільки протон, який позитивно заряджений.

А F набуває в цьому разі негативний заряд. Між протоном водню і негативно зарядженим атомом F створюється електростатичне притяжіння, що і приводе до утворення водневого зв'язку.



Водневий зв'язок може бути міжмолекулярний, як між молекулами HF.

І внутрішньо молекулярний. $\text{CH}_3 - \text{C}$



Водневий зв'язок має меншу енергію, чим ковалентний, але цієї енергії достатньо, щоб визвати асоціацію молекул (ущільнення), тобто об'єднати в дімери, полімери і т. д. Наприклад, при розбавленні спирту – водою – об'єм зменшується.

50 мл спирту + 50 мл води = 96 мл розчину.

Лекція 4. Термохімія та термодинаміка

План

1. Енергетичні ефекти хімічних реакцій.
2. Поняття про внутрішню енергію і ентальпію.
3. Основні закони термохімії.
 - 3.1. Закон Лавуазьє - Лапласа.
 - 3.2. Закон Гесса.
4. Термохімічні розрахунки.
5. Ентропія, енергія Гіббса.
6. Направлення хімічних реакцій.

Термодинаміка вивчає енергетичні зміни при переході однієї форми енергії в іншу. Термохімія являється частиною загальної термодинаміки і вивчає теплові ефекти хімічних реакцій.

Більшість хімічних реакцій як горіння, з'єднання металів з іншими сполуками (S, O₂...), нейтралізація кислот лугами та ін. супроводяться виділенням в значних кількостях енергії.

Такі реакції, які проходять з виділенням енергії називаються екзотермічними.

А такі реакції, як розпад оксиду кальцію, оксиду ртуті, розкладення солей, потребують притоку тепла, тобто поглинання енергії.

Такі реакції, які проходять з поглинанням енергії називаються ендотермічними.

В інших випадках проходить поглинання або виділення електричної енергії. Наприклад, при роботі гальванічного елемента чи акумулятора йде виділення електричної енергії. А розкладання води шляхом електролізу навпаки, поглинається електроенергія.

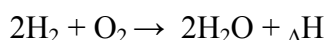
Можуть йти реакції з поглинанням або виділенням світла. Згорання магнію приводе до утворення яскравого світла і тепла. А розкладання бромистого срібла при фотографуванні проходить з поглинанням світла.

За рахунок реакцій хімічна енергія може перетворитися в механічну. Наприклад, вибух снаряду.

Виділення енергії у вигляді тепла при з'єднанні різних сполук, показує, що ці речовини до об'єднання утримували в собі який-то запас енергії, але в скритій формі. Така енергія називається **внутрішньою або хімічною**.

В це поняття входить і потенціальна енергія взаємодії ядер з ядрами, електронів з електронами, ядерна і другі енергії.

Але це не значить, що речовини, які вступили в зв'язок втратили всю хімічну енергію. Наприклад,



Утворена при цьому вода при взаємодії з другими сполуками також має деякий запас енергії.

Вимірюючи тепловий ефект реакції, ми можемо судити тільки про зміну запасу енергії.

Сума енергії, яка виділяється чи поглинається в результаті реакції називається тепловим ефектом.

Більшість реакцій проходить при постійному тиску і температурі, тому:

Сума енергії, яка виділяється чи поглинається при постійному тиску і температурі, називається ентальпією.

За стандартний тиск прийнята 1 атм., або 101,325 кПа. За стандартну температуру 25⁰С, або 298⁰К.

Ентальпія прагне до порядку, до стабільності.

Теплота утворення одного моля речовини при стандартних умовах із простих речовин називається молярною або стандартною теплотою утворення.

Для кожної речовини молярна теплота являється постійною величиною і приводиться в довіднику. Тільки в одних довідниках вона має знак негативний (–), у других позитивний (+). Це залежить від того, з якої точки зору розглядати ентальпію системи відносно зовнішнього середовища.

Коли воно одержує тепло від реакційної системи, то ставимо знак плюс (+), а коли середовище віддає тепло системі – ставимо знак мінус (–).

А тепер розглянемо ентальпію з точки зору самої системи. Коли система віддає тепло навколишньому середовищу, то ставимо знак мінус (–), а коли одержує тепло від середовища – ставимо знак плюс (+). В тому і другому випадку величини будуть однакові, тільки знаки різні.

Всі термохімічні розрахунки роблять на основі законів.

Закони термохімії

Закон Лавуазьє – Лапласа: (1784 р).

Теплота розкладення хімічної сполуки чисельно дорівнює теплоті її утворення взята з протилежним знаком.

Наприклад, теплота утворення CO_2 із:



то і для розкладання CO_2 на прості речовини треба затратити стільки ж тепла 409 кДж/моль. Цей закон можна перенести і на реакції.

Тепловий ефект прямої реакції дорівнює тепловому ефекту зворотної реакції, взятий з протилежним знаком.

Дійсно, давайте представимо. Що при прямій реакції виділяється якась кількість тепла, а при зворотної – поглинається декілька менше. Тоді коли провести пряму і зворотну реакції ми будемо отримувати деяку кількість тепла, яке дорівнює різниці між тепловими ефектами цих реакцій.

Цей закон термохімії застосовують тоді, коли неможливо визначити тепловий ефект прямої реакції, але легко визначити зворотної. Наприклад, оксиди хлору (Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_7) отримати прямою дією неможливо, а значить і визначити тепловий ефект цієї реакції – немає можливості. Але можливо розкласти ці речовини на прості і виміряти їх тепловий ефект.

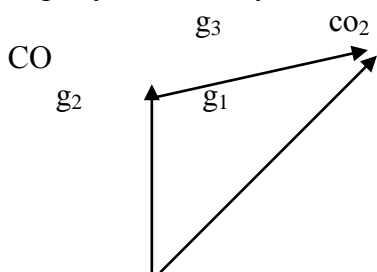
Сумарний тепловий ефект хімічного процесу не залежить від того вівся він в одну стадію чи декілька проміжних стадій, а залежить від початкового і кінцевого становища системи. (При постійному об'ємі і температурі).

Закон Гесса (1840 р.)

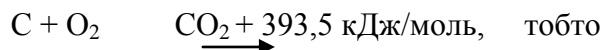
Цей закон дуже часто застосовується при термохімічних розрахунках, наприклад:

Одержання CO_2 .

Припустимо, що у нас є чистий вуглець і достатньо кисню, тоді:



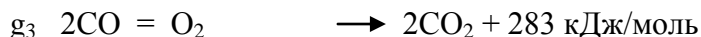
C, O₂



$g_1 = 393,5 \text{ кДж/моль}$. Але одержати CO₂ можливо в дві стадії. При недостатній кількості кисню, спочатку одержимо CO:



При достатній кількості кисню:

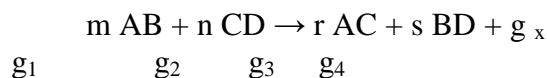


А разом буде: $g_1 = g_2 + g_3 = 393,5 \text{ кДж/моль}$.

Тобто, незалежно від того в скільки стадій проходила реакція, в одну або дві, енергії було затрачено 393,5 кДж/моль.

Термохімічні розрахунки

Базуючись на законах термохімії і використовуючи термохімічні таблиці можна проводити розрахунки теплових ефектів хімічних реакцій.



Уявіть собі, що речовини АВ і CD мали якусь кількість скритої внутрішньої енергії g_1 і g_2 . В результаті реакції цих речовин не стало – утворилися інші АС і ВD з іншою енергією g_3 , g_4 і при цьому виділилась енергія g_x . Тоді:

$$g_x = (rg_3 + sg_4) - (mg_1 + ng_2)$$

тепловий ефект (ентальпія) реакції буде рівнятися різниці між сумою теплоти утворення продуктів реакції і сумою теплових ефектів (ентальпій) початкових речовин. З урахуванням коефіцієнтів перед формулами.

(Наслідок із закону Гесса).

В термохімічних рівняннях вказують модифікацію і фазовий стан реагуючих речовин: к – кристалічна; р – рідина; г – газ.

Ми познайомилися з основними положеннями термохімії.

Система - це умовно виділені з оточуючого середовища тіло чи група тіл, які взаємодіють між собою. Система може бути **ізолюваною**, коли між нею і оточуючим середовищем не відбувається обміну речовинами та енергією (відсутній масо - та теплообмін). **Закритою** – якщо не відбувається масообміну, але можливий теплообмін. **Відкритою** - коли можливий масо – так і теплообмін.

Гомогенна – однорідна, **гетерогенна** – різнорідна, **фізична** – без зміни властивостей, **хімічна** – зміна властивостей.

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

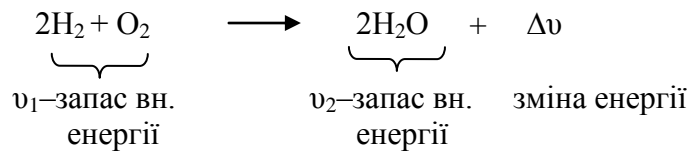
Термодинамічні системи можуть протікати при постійному тиску і називаються **ізобарними**, при постійній температурі – називаються **ізотермічними**, при постійному об'ємі – називаються **ізохорними**.

Становище системи характеризується такими величинами як внутрішня енергія – U , ентальпія – H , ентропія – S , енергія Гіббса – G .

Внутрішня енергія – це енергія поступального, обертального і коливального руху молекул, атомів, частинок. Це енергія зв'язку між молекулами, ядрами і електронами.

Абсолютну величину внутрішньої енергії визначити неможливо, а в цьому і нема потреби, бо людство в своїй діяльності має стосунки тільки із зміненням енергії.

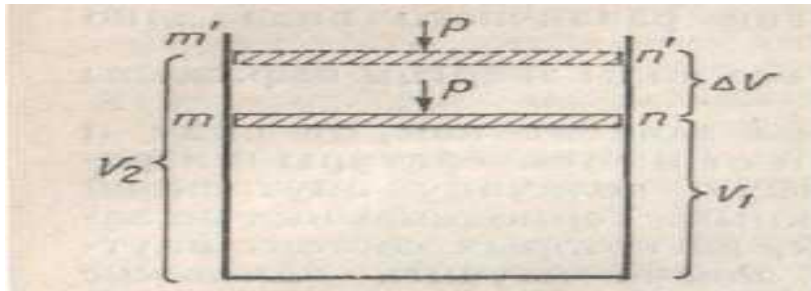
Наприклад, проходить реакція:



$$\Delta u = v_2 - v_1$$

Коли ця реакція йде при постійному об'ємі, то зміна енергії буде числово рівнятися теплоті поглинання цією системою, або тепловому ефекту, взятому з протилежним знаком.

$$\Delta u = Q$$



V_1 - початковий об'єм газу, V_2 - кінцевий, ΔV - збільшення об'єму газу.

Найчастіше за все в хімії ми маємо справу з процесами, що протікають при постійному тиску. Наприклад, підігріваємо газ Q у закритому посуді, тобто під поршнем. Газ почне розширюватися на величину ΔV , при цьому буде здійснена робота проти зовнішнього тиску

$$A = p \Delta V$$

Надлишок енергії ΔU піде на збільшення внутрішньої енергії системи

$$\Delta U = Q - A, \text{ або}$$

$$\Delta U = Q - p \Delta V, \text{ тобто:}$$

Збільшення внутрішньої енергії системи дорівнює теплоті, що надається зовні, за вирахуванням роботи, яка здійснюється проти зовнішніх сил. (І початок термодинаміки)

Як було вже сказано, що реакції частіше за все йдуть при постійному тиску і температурі, в такому разі зручніше користуватися *ентальпією*, що дорівнює тепловому ефекту узятому з протилежним знаком, тоді:

$$\Delta U = \Delta H - p \Delta V$$

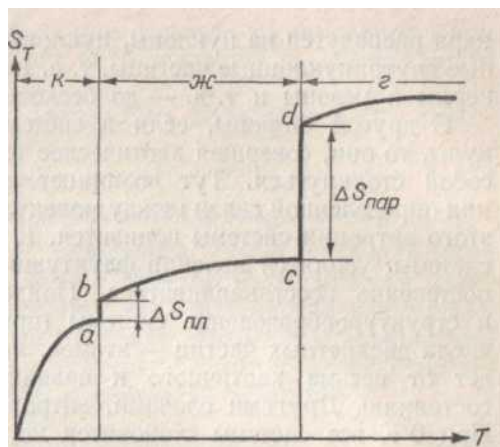
Ентальпія прагне до порядку (найбільше вона у кристалах), тобто добре будуть йти ті реакції, при яких виділяється енергія (**правило Берто-Томсена**).

Другими словами, самовільно можуть протікати ті процеси, при яких **ентальпія зменшується**. Тобто коли частинки речовини прагнуть до хаосу, Це розчинення, випаровування, плавлення і т.д.

Міра неупорядкованості, або можливості (ймовірності) становища речовини називається ентропією (S, ΔS), або це властивість речовини, яка відображає становище внутрішньої структури в зв'язку тепловим рухом частинок називається ентропією, S.

Ентропія прагне до безпорядку, тобто до хаосу.

Змінення ентропії системи.



Як бачимо з рис. по мірі розчинення кристалічної речовини, ентропія зростає, рівновага настає між кристалічною речовиною і рідиною, а також між рідиною і газом.

Таким чином, самовільно можуть протікати ті процеси при яких **ентропія збільшується (II-початок термодинаміки).**

У самій природі закладено прагнення до переходу (зміни) із більш упорядкованого становища в менш упорядковане.

Теплоту енергії (g) треба розглядати як добуток температури T (фактор інтенсивності) на ентропію S (фактор ємності, або екстенсивності).

$$g = T * S; \quad S = \frac{g}{T}; \quad S(\text{кДж/К*моль})$$

Фактор інтенсивності – температура, концентрація, тиск, потенціали.

Фактор ємності – маса, об'єм, кількість електрики.

Енергія Гіббса

Енергія Гіббса ще називається ізобарно-ізотермічним потенціалом, тому що реакції протікають при постійному тиску і температурі. Вона вказує на зв'язок між ентальпією і ентропією.

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

Ці два фактори діють у взаємно протилежних напрямках і який з них переважає, в тому і протікає реакція. Наприклад,

$\Delta G < 0$ – реакція протікає самовільно в прямому напрямку;

$\Delta G > 0$ – реакція протікати не може в зворотньому напрямку;

$\Delta G = 0$ – система знаходиться в стані рівноваги;

По енергії Гіббса можна оцінити в якому напрямку буде йти реакція при різних температурах.

1. T – низька, тоді $T\Delta S < \Delta H$; $\Delta H > 0$; $\Delta G > 0$;

Тому реакції проходять в протилежному напрямку, в сторону екзотермічної реакції.

2. T – висока; тоді $T\Delta S > \Delta H$; $\Delta H < 0$; $\Delta G < 0$;

Реакція буде йти в прямому напрямку, в сторону ендотермічної реакції. Усі 3 величини: ентальпія, ентропія і енергія Гіббса підпорядковані закону Гесса, тому:

$$\Delta H = \sum \Delta H \text{ продукти р-ції} - \sum \Delta H \text{ вхідних речовин};$$

$$\Delta S \quad \text{_____} // \text{_____}$$

$$\Delta G \quad \text{_____} // \text{_____}$$

В результаті можна зробити такі висновки:

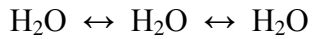
1. Чим сильніше в процесі реакції зменшується $\Delta G < 0$, тим більш ймовірно, що вона буде йти в прямому напрямку.

2. Коли в результаті реакції $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$, то реакція зворотна.

3. Коли $\Delta H < 0$ і $\Delta S > 0$, то реакція проходить без обмежень.

4. Коли $\Delta H > 0$ і $\Delta S < 0$, то реакція протікати не буде.

А зараз простіше, вода знаходиться в 3-х агрегатних станах:



лід рідина пар

$$\Delta H > 0; \Delta H = \Delta S; \Delta H = 0$$

$$\Delta S = 0 \quad - ,, \quad - \quad \Delta S > 0$$

В цьому випадку ентальпія в льоді має найбільше значення, а ентропія - рівна нулю.

В рідині - ентальпія рівна ентропії.

Пар - ентропія найбільша, а ентальпія - рівна нулю.

Лекція 5. Хімічна кінетика та рівновага

План.

1. Швидкість хімічних реакцій.
 - 1.1. Фактори, які впливають на швидкість хім. реакцій.
 - 1.2. Закон діючих мас.
 - 1.3. Правило Вант-Гоффа.
 - 1.4. Каталіз.
2. Хімічна рівновага.
3. Принцип ле Шательє.
4. Ланцюгові реакції.

Хімічною кінетикою називається учення про швидкість і механізм протікання реакцій і залежності їх від різних факторів (концентрації, температури, тиску каталізатора і т. д.).

Вивчення кінетики реакцій представляє великий практичний і теоретичний інтерес.

Знаючи процеси протікання реакцій ми можемо управляти ними. Наприклад, суміш H_2 і O_2 може довго зберігатися при звичайній температурі, Але коли внести каталізатор чи підвищити температуру до $630^{\circ}C$ реакція між цими газами проходить з вибухом.

Є реакції які можуть проходити за декілька хвилин, годин і навіть через багато років.

Реакції нейтралізації кислот лугами проходять за хвилини, а хімічна зміна в гірських породах йде роками, а то й тисячоліттями. Швидкість хімічних реакцій визначає протікання біологічних процесів як у рослин, так і в живих організмах. Знаючи хімічні процеси інженер розраховує апаратуру для виробництва. Фізики почали управляти розпадом радіоактивних речовин.

Швидкість хімічних реакцій може бути виражена зміною концентрацій реагуючих речовин в одиниці часу.

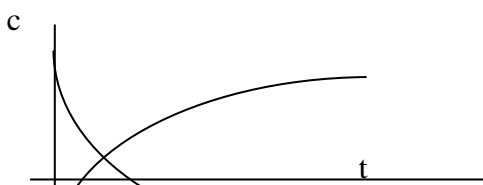
Концентрацію виражають в моль/л, час – у хвилинах або секундах. Необхідно враховувати, що хімічні реакції можуть бути гомогенні, якщо вони протікають в однорідній системі, і гетерогенні, якщо реагуючі речовини знаходяться у різному агрегатному стані або просто між ними є межа розділу.

У гомогенних системах реакція протікає у всьому об'ємі і **швидкість вимірюється кількістю речовини, що реагує за одиницю часу в одиниці об'єму.**

В гетерогенних системах реакція йде на межі розділу фаз і залежить від величини поверхні розділу. Тому **швидкість реакції вимірюється кількістю речовини, що реагує за одиницю часу на одиниці поверхні фази.**

Для прикладу розглянемо яку-небудь реакцію, яка відбувається між двома газами H_2 і O_2 з утворенням продуктів реакції – води. Необхідною умовою усіх реакцій являється зіткнення між атомами або іонами.

На самому початку реакції концентрації H_2 і O_2 будуть максимальні, швидкість реакції найбільша. Із спливанням часу в одиниці об'єму число молекул одного і другого газів буде зменшуватися, а значить зіткнень між атомами H° і O° буде менше. Швидкість реакції почне зменшуватися.



Концентрація продуктів реакції буде збільшуватися до якогось часу, а потім почне зменшуватися.

$$V = \frac{dc}{dt}$$

Фактори, які впливають на швидкість хімічних реакцій

Швидкість хімічних процесів залежить від цілого ряду умов:

1) від природи реагуючих речовин.

Речовини, молекули яких побудовані по неполярному типу H_2 , O_2 , Cl_2 , як правило реагують з меншою швидкістю, чим по полярному або іонному.

2) від стану реагуючих речовин.

2.1. Агрегатного стану.

Речовини, які перебувають у твердому стані реагують значно повільніше ніж у вигляді рідини або газу.

Для прискорення реакції тверді речовини, найчастіше подрібнюють у порошок.

Наприклад, шматок вугілля важко підпалити, щоб воно загорілося, а подрібнене у порошок може від іскри вибухнути (шахтний пил).

2.2. При розчиненні речовини у воді чи в другому розчиннику.

Під дією розчинника речовина розпадається на молекули (коли це неелектроліт), або іони (електроліт). Частинки в такому стані швидше приходять в контакт і реакція йде скоріше.

2.3. Збуджений стан атома або молекули робить їх дуже реакційними.

Активацію можна зробити підвищенням температури, освітлюванням, радіацією, дисоціацією і т.д.

3) вплив середовища.

Як вже говорилося, найскоріше проходять реакції в газах, потім в рідинах і погано між твердими речовинами.

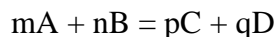
4) від концентрації реагуючих речовин

Чим більш концентрація, тим більш частинок речовин знаходяться в одиниці об'єму, тим більш буде зіткнень. А значить і швидше буде йти реакція.

На основі великого нагромадження матеріалу норв. учені Гульдберг і Вааге у 1867 р. сформулювали закон **діючих мас**:

Швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин в ступені, що дорівнює коефіцієнту, який знаходиться перед формулою даної речовини. (При постійній температурі).

В загальному вигляді математично цей закон для реакції



записується так:

$$V = K[A]^m[B]^n, \text{ де}$$

V – швидкість реакції,

K – коефіцієнт пропорційності (константа швидкості),

A і B – мольні концентрації вхідних речовин,

m і n – стехіометричні коефіцієнти (кількість моль реагуючих речовин).

Якщо $[A] = [B] = 1$ моль/л, то відповідно до рівняння маємо

$$V = K, \text{ тобто,}$$

константа швидкості це і є швидкість хімічної реакції, за умовою, що концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль/л. Константа швидкості реакції залежить від природи реагуючих речовин, температури, але не залежить від їх концентрації.

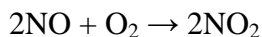
Так при утворенні H_2O із $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, можна записати, що швидкість реакції буде:

$$V = K [H_2]^2 [O_2],$$

В цьому випадку утворюється молекула води тоді, коли 2 атоми водню реагують з одним атомом кисню.

Користуючись законом діючих мас можна вичислити зміну концентрації.

Наприклад, у реакції



зменшили об'єм газової суміші в 2 рази, тоді

$$V = K[NO]^2 [O_2]$$

$$V = K [2NO]^2 [2O_2]$$

$$V = K * 2^2 * 2 = 8$$

Таким чином, швидкість реакції збільшиться у 8 разів.

5) від температури.

Звичайно з підвищенням температури різко зростає швидкість хімічних реакцій.

Кількісною характеристикою даного процесу являється правило голлан. ученого Вант-Гоффа:

При збільшенні температури на 10^0 швидкість реакції зростає в 2 - 4 рази. (В середньому в 3).

Це правило математично можна виразити так:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

γ – температурний коефіцієнт, який показує в скільки разів зростає швидкість реакції, якщо збільшити температуру на 10^0 .

t^0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120
γ	0	2^0	2^1	2^2	2^3	2^4	2^5	2^6	2^7	2^8	2^{10}
V			2	4	8	16	32	64	128	256	1024

Вплив температури на швидкість хімічного процесу визначається зростанням константи швидкості, яка залежить від енергії активації (температури, освітлення, радіації, дисоціації...).

Наслідок із правила:

При збільшенні температури в арифметичній прогресії швидкість реакції зростає в геометричній прогресії.

6) від каталізатора.

Речовини, які змінюють швидкість реакцій називаються **каталізаторами**.

Реакції, у яких змінюється швидкість у результаті дії каталізатора називаються **каталітичними**.

А сам процес зміни швидкості реакції в результаті дії каталізатора називається **каталізом**.

Прийнято називати **позитивний каталіз**, коли йде збільшення швидкості реакції, і **негативний каталіз** – коли зменшується швидкість реакції.

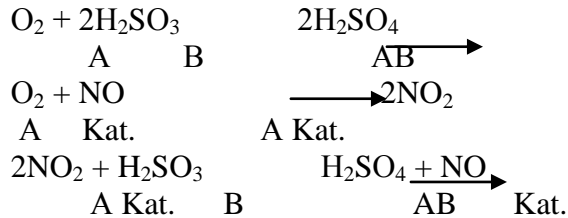
Розрізняють каталіз **гомогенний і гетерогенний**.

Гомогенний каталіз – коли реагуючі речовини і каталізатор знаходяться в одній фазі (газ, рідина...).

Гетерогенний каталіз – каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в різних фазах (рідина – тверда речовина).

Механізм дії каталізатора може бути різним. Частіше за все каталізатор змінює швидкість реакції, а сам не бере участі у реакції.

Наприклад, окислення сірчанистої кислоти в сірчану йде довго, тому застосовують каталізатор NO.

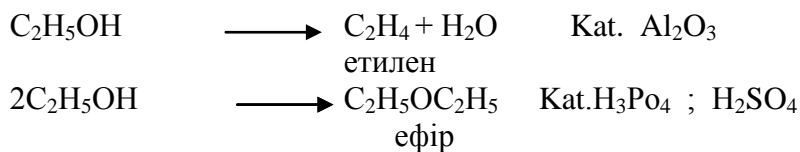


В цьому випадку каталізатор залишився без змін, виступив як посередник між реагуючими речовинами і продуктами реакції.

При одержанні сірчаної кислоти контактним методом роль каталізатора грає Pt і Pd. Каталізатором може бути активоване вугілля, яке концентрує на своїй поверхні реагуючі речовини.

Каталізатором у рослин служить хлорофіл за допомогою якого утворюються білки, жири, крохмаль, клітковина і т. д.

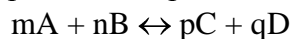
Для каталітичних реакцій характерна специфічність каталізатора, що дає змогу з одних і тих же речовин одержувати різні продукти.



Хімічна рівновага

Хімічна рівновага характерна для оборотних реакцій, тобто реакцій, що можуть протікати як в прямому, так і в зворотному напрямку. З часом внаслідок зміни концентрації речовин (як вхідних так і продуктів) швидкість прямої і зворотної реакції становляться однаковими, то це означає, що система знаходиться у стані хімічної рівноваги.

Розглянемо цей процес на прикладі оборотної гомогенної реакції в загальному вигляді:



Швидкість прямої реакції відповідно до закону діючих мас визначається рівнянням:

$$V_1 = K_1 [\text{A}]^m [\text{B}]^n$$

Швидкість зворотної реакції може бути визначена з рівняння:

$$V_2 = K_2 [\text{C}]^p [\text{D}]^q$$

У момент рівноваги $V_1 = V_2$ і $K_1 [\text{A}]^m [\text{B}]^n = K_2 [\text{C}]^p [\text{D}]^q$.

Звідки
$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{C}]^p [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n} .$$

Співвідношення двох постійних величин K_1/K_2 є постійною і можна записати:

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} \quad (3),$$

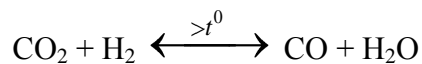
де [A], [B], [C], [D]- рівноважні концентрації речовин, що беруть участь в хімічній реакції, моль/л;

m, n, p, q –стехіометричні коефіцієнти у рівнянні реакції.

Величина K називається константою хімічної рівноваги; вона залежить від температури, природи реагуючих речовин і продуктів реакції, та не залежить від їх концентрацій. Отже хімічна рівновага в оборотних реакціях настає тоді, коли відношення добутку концентрацій утворених продуктів до добутку концентрацій вхідних речовин у відповідних ступенях стають рівними деякій постійній величині.

А тепер більш докладніше:

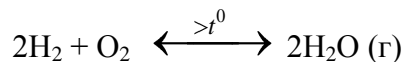
Реакції, як ви знаєте, не завжди доходять до кінця. Продукти реакції можуть реагувати між собою з утворенням вхідних речовин.



При цьому йде зворотній процес.

Реакції, які при даних умовах одноразово проходять у двох взаємно протилежних напрямках називаються зворотними. Вони не доходять до кінця.

Розглянемо як протікають зворотні реакції. Наприклад,



Згідно закону діючих мас, швидкість прямої V_1 і зворотної V_2 реакцій рівні між собою.

$$V_1 = K_1[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]; \quad V_2 = K_2 [\text{H}_2\text{O}]^2$$

Швидкість прямої реакції із часом зменшується, тому що концентрація H_2 і O_2 теж зменшується.

По мірі протікання прямої реакції концентрація H_2O збільшується, а значить і швидкість зворотної реакції збільшується.

На кінець, настає мить, коли швидкості зрівноважуються.

Становище зворотного процесу, при якому швидкість прямої і зворотної реакції рівні називається хімічною рівновагою.

Значить $V_1 = V_2$, або

$$K_1[\text{H}_2]^2[\text{O}_2] = K_2 [\text{H}_2\text{O}]^2$$

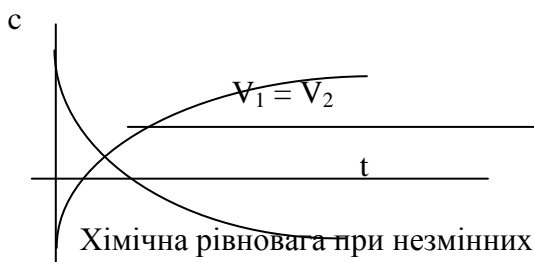
Перенесемо константи швидкості в одну сторону рівності, а вираження концентрацій – в другу, отримаємо:

$$K_p = \frac{K_1}{K_2} = \frac{K_1[\text{H}_2]_2[\text{O}_2]}{K_2 [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Відношення двох констант прямої і зворотної реакції називається константою рівноваги K_p .

K_p – не залежить від концентрації, а залежить від температури.

Якщо встановилася рівновага, то це не значить, що реакції зупинилися, вони почали йти в одному і другому напрямку з однаковою швидкістю.



Але змінюючи зовнішні умови, в яких система була у стані рівноваги, ми зможемо змістити і рівновагу.

Напрямок зрушування хімічної рівноваги може бути визначений **принципом ле Шательє**:

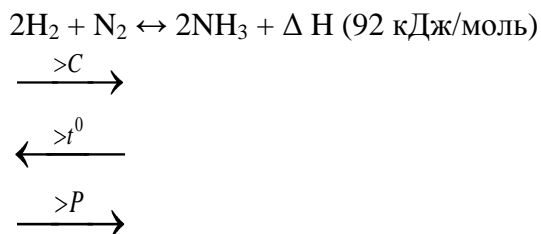
Зміщення хімічної рівноваги. Принцип ле Шательє

Змінюючи концентрацію, температуру або тиск, ми можемо змістити рівновагу в той чи другий бік.

У якому напрямку буде зміщення рівноваги дає принцип ле Шательє (1884 р.)

Коли порушити хоча б одну з умов обумовлених становищем рівноваги (концентрацію, температуру, тиск), то ця зміна викликає зміщення рівноваги у напрямку тієї реакції, яка протидіє вносимій зміні.

Наприклад, проходить реакція:

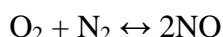


Коли змінити умови так, щоб **збільшилась концентрація** початкових (вхідних) речовин, то зміщення рівноваги буде йти в сторону продуктів реакції і навпаки.

При **збільшенні температури** зміщення рівноваги настає в сторону ендотермічної реакції, коли реакція була екзотермічна і навпаки.

При **збільшенні тиску** рівновага зміщується в бік найменшого числа молекул або найменшого об'єму і навпаки.

А тепер, куди буде зміщуватися рівновага у цій реакції при збільшенні тиску?



(Нікуди, бо не змінюється число молекул)

Ланцюгові реакції

До цього ми розглядали звичайні реакції, але існують так звані ланцюгові реакції, у яких активація однієї частинки призводить до утворення декількох частинок. Наприклад, суміш

водню з хлором при звичайних умовах майже не реагує. Але при попаданні сонячного світла може відбутися вибух.



В цьому випадку йде активація молекул H_2 і Cl_2 , утворюється атоми (зародження ланцюга)

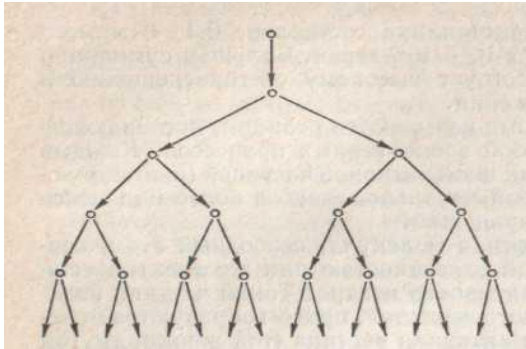
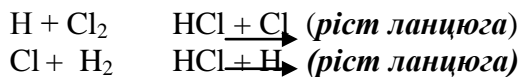
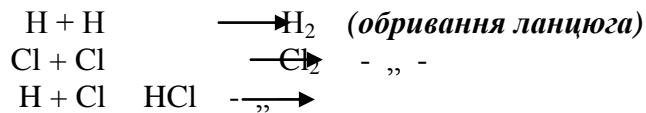


Схема ланцюгової реакції

Кожний атом H чи Cl може реагувати з молекулами Cl_2 чи H_2 .



Ланцюгову реакцію можна зупинити, коли буде проходити зіткнення атомів:



Як приклад практичного застосування цих реакцій є атомні електростанції та реактори, де швидкість розпаду радіоактивних елементів регулюється Cd або C (графітовими стрижнем).

Щоб не пройшов вибух бензину у двигунах внутрішнього згорання, додають $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (тетраетилсвинець) або $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (пентакарбоніл заліза). В цьому разі утворюються тверді оксиди PbO і Fe_2O_3 , які стримують вибух суміші.

Лекція 6. Розчини неелектролітів

План

1. Класифікація розчинів.
2. Теорія Д.І. Менделєєва і Арреніуса.
3. Процес розчинення, енергія процесу.
4. Способи вираження концентрацій розчинів.
5. Розчинність твердих речовин, рідин і газів.
Закон Генрі.
Закон Дальтона.

Розчинами називається гомогенні системи, які складаються із 2-х або декількох компонентів, де частки однієї речовини рівномірно розподілені між частками другої.

Речовина або середовище в якому розподіляється друга речовина називається **дисперсним середовищем**, а розподілена речовина називається **дисперсною фазою**.

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

В хімії дисперсним середовищем прийнята дистильована вода. В залежності **від агрегатного стану** можуть бути наступні типи розчинів:

Рідині	тверді	газоподібні
P – P	T – T	Г – Г
T – P	P – T	T – Г
Г – P	Г – T	P – Г

Де **P** – рідина; **T** – тверда речовина; **Г** – газ.

Наприклад, **P – P** це спирт - вода, ацетон - вода;

T - P це - цементний розчин, вапняний розчин.

Г – P це – газувана вода, лимонад;

T - T це - однорідні сплави (*бронза* - мідь – олово, *латунь* - мідь – цинк, сплави золота, срібла);

P – T це - кристалогідрати: ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)

Г - T це - повітря в активованому вугіллі, у вапняних породах;

Г – Г це - повітря; **T – Г** це - дим, пильні бурі; **P – Г** це - туман.

По величині частинок розчини бувають:

1. Істинні – величина частинок < 1 н/м (мілімікрон) . Наприклад, розчин хлориду натрію, цукру у воді.

2. Колоїдні — // — від 1 до 100 н/м — „ —
Наприклад, колоїдні розчини срібла, кров, канцелярський клей.

3. Зависі — // — від 100 і більше н/м — „ —

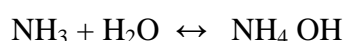
Зависі в свою чергу діляться на **суспензії та емульсії**.

Суспензії – завись твердої речовини в рідині. Наприклад, цементний розчин, вапняний розчин.

Емульсії - завись рідини в рідині. Масло в воді.

Існують дві теорії розчинів:

1. **Теорія Д.І. Менделєєва**, яка заключається в тому , що розчинна речовина взаємодіє з розчинником. Ця теорія ще називається хімічна, гідратна, сольватна.



2. **Теорія Арреніуса**, яка доказує що розчинник являється індиферентним по відношенню до речовин, тобто не реагує з речовиною. *Цемент, крейда, вапно.*

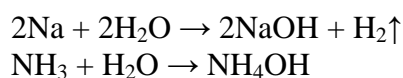
І та і друга заслуговують уваги.

Що в такому разі представляють розчини: фізичну суміш чи хімічну сполуку? Виявляється вони одночасно являються і тими і другими.

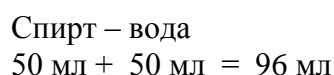
сполуки	суміші
1. Підчиняються закону постійного складу.	1. Склад змінюється в широких межах.
2. Закону еквівалентів.	2. Змішуються в любых кількостях.
3. Отримана речовина завжди однорідна.	3. Неоднорідні.
4. При їх утворенні виділяється чи поглинається енергія.	4. Енергія може не змінюватися.
5. Міняється колір.	5. Змішуються кольори.

1. Істинні розчини утворюються самовільно (спонтанно) при простому зіткненню рідини і речовини.

2. Між рідиною і речовиною може пройти реакція



3. Істинні розчини стійки.
4. Істинні розчини однорідні.
5. При розчиненні часто об'єм зменшується.



Розглянемо процес розчинення.

Для того, щоб перевести кристалічну речовину в розчин, треба затратити роботу по подоланню сил, які з'єднують молекули в кристал, тобто затратити енергію, щоб зруйнувати кристалічну решітку. У цьому разі необхідно щоб розчинник мав взаємодію з молекулами кристалу. Тобто:

Коли сили взаємодії між молекулами речовини, що розчиняємо, і розчинником більші, ніж сили взаємодії між молекулами розчиненої речовини, то відбувається розчинення.

Наприклад, розглянемо процес розчинення NaCl. Між іонами Na⁺ і Cl⁻ діють сили електростатичного тяжіння. Між молекулами води існує водневий зв'язок. Саме молекула води полярна, тому вона буде орієнтуватися своїми полюсами так, щоб негативний обволікав іони натрію Na⁺, а позитивний – іон хлору Cl⁻. Тобто, йде зруйнування кристалічної решітки і гідратовані іони виходять у розчинник, утворюючи однорідну систему – розчин.

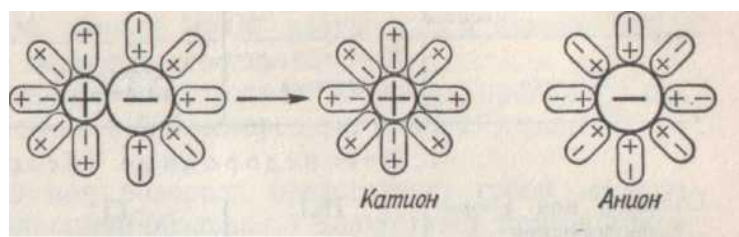


Схема розчинення кристалів NaCl

Таким чином, розчинення кристалічної речовини можна уявити як подвійний процес:

1. Гідратація частинок (молекул, атомів, іонів).
2. Зруйнування кристалічної решітки.

Як і кожний процес, процес розчинення проходить з виділенням або поглинанням енергії.

Загальний тепловий ефект розчинення Q буде складатися із алгебраїчної суми енергії гідратації g (+, завжди екзотермічна) і енергії кристалічної решітки c (-, завжди ендотермічна); Q - теплота розчинення.

$$Q = g - c, \text{ тобто};$$

Коли $g > c$, то $Q > 0$, виділяється тепло, $t^0 > 0$.

Коли $g < c$, то $Q < 0$, поглинається тепло, $t^0 < 0$.

Наприклад, розбавляємо H_2SO_4 . Коли лити кислоту у воду, температура розчину буде 96^0C , а коли навпаки 180^0C (небезпечно).

Коли розчинити NH_4NO_3 – температура знижується до -10^0C .

Способи вираження концентрації розчинів.

Концентрація – це кількість речовини розчиненої в якій-то визначеній кількості розчину або розчинника.

Концентрації бувають:

Масова частка

(Процентна, відсоткова концентрація)

Процентна концентрація показує скільки грамів речовини знаходиться в 100 г розчину.

$$C \% = \frac{m}{m + m_1} * 100, \text{ де}$$

m – маса розчиненої речовини,

m_1 – маса розчинника;

5% NaCl, це - 5г NaCl + 95 г H_2O

Молярна частка

(Молярна концентрація)

Молярна концентрація виражається числом молей розчиненої речовини в 1 л розчину.

$$C_M = \frac{n}{V}, \text{ де}$$

n – число г-моль розчиненої речовини.

V – об'єм розчину у літрах.

$$n = \frac{m}{M}, \text{ де}$$

m – маса розчиненої речовини.

M – її молярна маса.

Тоді:
$$C_M = \frac{m}{M \cdot V}$$

Наприклад, треба приготувати 2 М розчин H_2SO_4 .

Мол. маса $H_2SO_4 = 98$, а

г-моль = 98 г

2 М = 2 x 98 = 196 г.

Таким чином треба відважити 196 г H_2SO_4 і вилити її у воду, потім довести до 1 л. Все це робиться у мірному посуді.

Моляльність (Моляльна концентрація)

Моляльна концентрація виражається числом г-молей речовини розчиненої у 1000 г розчинника.

$$C_m = n \cdot 1000; \text{ де}$$

n – число г-молей.

Наприклад, треба приготувати 1 м H_3PO_4 .

Мол. маса = 98.

г-моль = 98 г.

Для цього треба взяти 98 г кислоти і 1000 г води.

Молярна концентрація еквівалентів (Нормальна або еквівалентна концентрація)

Нормальна концентрація показує скільки г-екв розчиненої речовини знаходиться в 1 л розчину.

$$C_N = \frac{m}{\Xi * V}; \text{ де}$$

m – вага розчиненої речовини.

Ξ – еквівалент розчиненої речовини.

V - об'єм розчину.

Наприклад, треба приготувати 1н розчин H_2SO_4 . $M.в = 98$ в.о. $1ГМ = 98$ г. 1г-екв = $98 : 2 = 49$ г. Тобто, треба взяти 49 г кислоти вилити у воду і довести до 1 л. Це робиться у мірному посуді.

Визначення еквіваленту

1. Еквівалент будь-якого елемента = $\frac{A \text{ (атомна вага)}}{B \text{ (валентність)}}$
2. Еквівалент кислоти = $\frac{\text{Молекулярна вага кислоти}}{\text{основність}}$
3. Еквівалент основи = $\frac{\text{Молекулярна вага основи}}{\text{кислотність}}$
4. Еквівалент солі = $\frac{\text{Молекулярна вага солі}}{\text{кількість атомів метала } x \text{ на його валентність}}$
5. Еквівалент оксиду = $\frac{\text{Молекулярна вага оксиду}}{\text{кількість атомів елемента } x \text{ на його валентність}}$

Титр – це кількість грамів розчиненої речовини в 1 см³, або 1 мл розчину.

$$T = \frac{N * \mathcal{E}}{1000}; \text{ де}$$

T – титр.

N - нормальність розчиненої речовини.

Э - еквівалент - " -

Титр 0,1 н HCl = 3,65 мг/мл.

Концентрація титрованого розчину виражається числом грам – еквівалентів, які містяться в 1 л розчину (нормальні розчини) або числом молекул розчиненої речовини, яка міститься в 1 л розчину (молярні розчини).

Формули перерахунку процентної концентрації в молярну або нормальну.

Часто на практиці приходиться зустрічатися з розчинами концентрація яких не відповідає заданій. Тому, приводяться формули перерахунку концентрацій.

$$C_M = \frac{m * p * 10}{M_x}; \quad N = \frac{m * p * 10}{\mathcal{E}_x}; \text{ де}$$

m - масова доля розчиненої речовини, в %.

p - щільність розчину, в г/см³; $(p = \frac{m \text{ (маса)}}{V \text{ (об'єм)}})$

M_x - молярна маса, в г/моль.

C_M - молярна концентрація, в моль/л

N - нормальна концентрація г-екв/л

Э_x - еквівалентна маса (див. визначення еквіваленту).

Виправлення концентрацій

1. Коли розчин слабший, ніж потрібно :

$$\frac{(a - v) * 100}{c - a}, \text{ де}$$

a – необхідна концентрація.

v - концентрація Вашого розчину.

c - розчин або речовина, яку повині додати. (Береться 100% розчин або суха речовина).

Наприклад, із 45% розчину треба зробити 48%.

$$\frac{(48 - 45) * 100}{100 - 48} = 5,77 \text{ г на 100 мл 45\% розчину.}$$

2. Коли розчин міцніший, ніж потрібно:

$$\frac{a(c - v)}{b}, \text{ де}$$

a - кількість розчину.

v - потрібна концентрація.

c - концентрація Вашого розчину.

Наприклад, із 23% розчину треба зробити 20%, 120 мл

$$\frac{120 * (23 - 20)}{20} = 18 \text{ мл, це треба додати води.}$$

Правила змішування розчинів

Для приготування розчинів потрібної концентрації, часто приходиться використовувати розчини другої концентрації. Для цього користуються „правилом змішування”, „діагоналі” або „хреста”. Наприклад, треба із 50% та 20% розчинів приготувати 30%.

Концентрація одного розчину 50% \ 30% - необхідна конц. Концентрація другого розчину 20% /

Дізнаємося відносну вагову кількість обох розчинів. Для цього від більшої концентрації віднімаємо потрібну (50 – 30 = 20), а потім від потрібної віднімаємо більш низьку (30 – 20 = 10).

50% \ / 10 - результат другого віднімання
 30%
 20% / \ 20 - результат першого віднімання

 30 - усього 30% розчину

Тобто, на 10 вагових частин 50% розчину треба взяти 20 частин 20% розчину. Користуючись правилом змішування, можна:

- змішувати розчини, концентрації яких виражені в процентах.
- розбавляти розчини заданої концентрації водою.
- змішувати розчини, концентрації яких виражені в щільності.
- розбавляти розчини заданої концентрації водою.
- збільшувати концентрацію розчину шляхом змішування останнього з твердою речовиною.

При цьому треба урахувати:

- коли концентрація розчину дається у вагових процентах, то відповідь одержують в вагових одиницях (г, кг, і т. д.).
- коли концентрації виражаються в щільності розчинів, то відповідь одержують в об'ємних одиницях (мл, л, і т. д.).

Розчин з великою концентрацією розчиненої речовини називається **концентрований** або **кріпкий (міцний)**. З малою концентрацією – **розведеним** або **слабим**.

Не треба змішувати поняття концентрований з насиченим. Концентрований не завжди може бути насиченим.

Насичений розчин – це коли настає рівновага між розчиненою речовиною і осадом.

Коли речовина добре розчиняється у розчиннику, тоді розчин може бути концентрований але не насичений. Наприклад, 20% KNO_3 – цей розчин концентрований але не насичений. Для його насичення треба розчинити 31,5г KNO_3 в 100 г H_2O .

Насичений розчин може бути дуже розведений – це коли речовина погано розчиняється у розчиннику. Наприклад, гіпс 0,21 г в 100 г H_2O . Цей розчин насичений але розведений.

Розчинність твердих речовин, рідин та газів

Мірою розчинності, при даних умовах, є концентрація насиченого розчину.

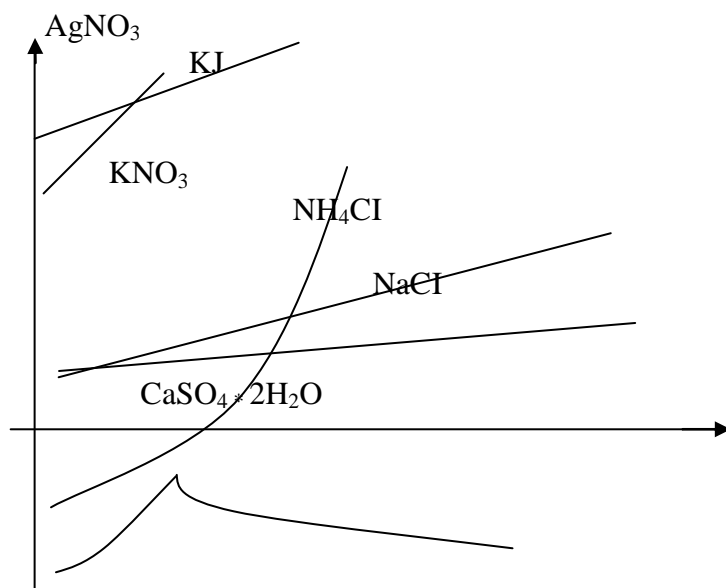
Тому вона виражається тими самими величинами, що й концентрація.

Розчинність коливається у широких межах.

Коли в 100г H_2O розчиняється > 10г речовини, то така речовина називається легкорозчинна; до 1г – трудно розчинна; менше < 0,01 г – нерозчинна.

Абсолютно нерозчинних речовин нема.

Р
о
з
ч
и
н
н
і
с
т
ь



Температура

Як

видно із таблиці, в основному із підвищенням температури усі

тверді речовини збільшують свою розчинність.

Розчинність $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ спочатку підвищується, а потім з витраченням H_2O розчинність зменшується.

Тиск практично не впливає на розчинність твердих речовин у рідинах, тому що об'єм системи із зміною тиску майже не змінюється.

Рідини також можуть розчинятися в рідинах: спирт – вода, вода - ацетон.

Розчинність газів із підвищенням температури зменшується, а з підвищенням тиску – збільшується.

Тому щоб позбавитися неприємного запаху у воді її треба прокип'ятити.

Залежність розчинності газу від тиску виражається **правилом Генрі**.

Розчинність газу прямо пропорційна його парціальному тиску (t^0 -const).

(Парціальний тиск – тиск компонента ідеальної газової суміші, який він дав би один займаючи об'єм усієї суміші).

Тобто, коли збільшити тиск у 2 рази розчинність газу також зростає в 2 рази.

Як дослідив Дальтон (1807 р.)

У випадку суміші газів, кожний із них розчинюється пропорційно своєму парціальному тиску і розчинності.

Розчинність газів, які вступають у взаємодію з водою різко підвищується. CO_2 , NH_3 , HCl , HBr Тому розчинність їх не підлягає закону Генрі і Дальтона.

Лекція 7. Розчини неелектролітів (продовження)

План

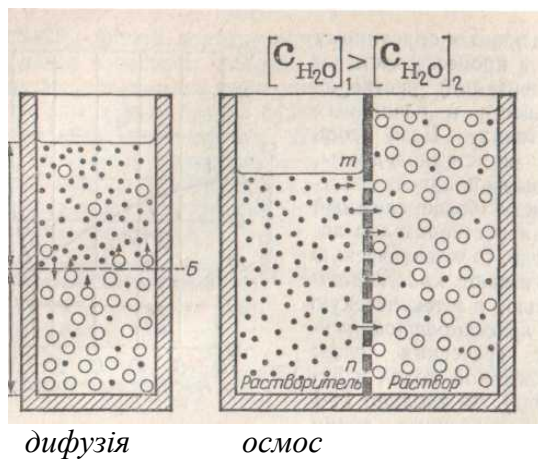
1. Осмос.
2. Закон Вант-Гоффа.
3. Тиск насиченого пара.
 - 3.1. Закон Рауля (I).
 - 3.2. Кріоскопія та ебуліоскопія.
 - 3.3. Закон Рауля (II–III).
 - 3.4. Антифризи.

Осмос. Осмотичний тиск

Розчинена речовина прагне до того, щоб рівномірно розподілитися по всьому об'єму розчину. Це відбувається шляхом дифузії – взаємного проникнення молекул розчиненої речовини і розчинника один в одному.

Якщо взяти розчин цукру і воду, розділити їх напів-проникною перегородкою з порами, крізь яку проходить тільки вода, ми помітимо, що об'єм розчину цукру збільшиться. Така одностороння дифузія крізь напівпроникну перегородку **називається осмосом**.

Тиск, що чинить розчин на стінки посудини в результаті дифузії називається **осмотичним тиском**.



Осмотичний тиск пропорційний молярній концентрації розчиненої речовини і абсолютній температурі.

$$P = CRT, \text{ де}$$

C - молярна концентрація, R - універсальна газова постійна (8,314 Дж/К * моль), T - абсолютна температура (273°K).

Знайшовши аналогію між газами і розчинами Вант-Гофф сформулював наступний закон:

Осмотичний тиск дорівнює тому тиску, який чинила б розчинена речовина, перебуваючи в газоподібному стані і займала об'єм, рівний об'єму розчину.

По теорії Вант-Гоффа процес розчинення уподібнюється випарюванню. В обох випадках розчинена речовина розповсюджується по усьому об'єму.

Тиск газу – це результат ударів молекул. Осмотичний тиск – це результат збільшення об'єму розчину в результаті дифузії.

Закон Вант-Гоффа дійсний тільки для розбавлених розчинів.

Осмотичний тиск має велике значення в біологічних процесах: усмоктування, виділення вологи, утамування спраги і т. д. Осмотичний тиск створює тургорне становище в рослинних тканинах, тому гриби можуть рвати асфальт.

Тиск насиченого пара

Рідина, знаходячись у відкритому посуді випаровується повністю. У закритому – між рідиною і паром установлюється рухома рівновага при якій в одиницю часу скільки молекул випаровується, стільки їх і утворюється.

Пар, який знаходиться у рівновазі з рідиною називається насиченим, а тиск з яким він діє на стінки посуду називається тиском насиченого пару.

Тиск насиченого пару із збільшенням температури – зростає.

Поверхня розчину складається із молекул розчинника і розчиненої речовини. Це значить, що в одиниці часу випаровується менше молекул чим з чистого розчинника. А тому розчинена речовина знижує тиск пара розчинника, так як вона займає частину площі випаровування. На основі цього франц. фізик Рауль у 1887 р. установив слідуєчий закон:

У розведених розчинах неелектролітів зниження тиску насиченого пара пропорційно кількості речовини розчиненої в даній масі розчинника або:

Пониження тиску насиченого пара над розчином пропорційно молярній концентрації розчиненої речовини.

(Перший закон Рауля).

Коли позначити тиск пара над чистим розчинником через P , а тиск пара над розчином P_1 , то $(P - P_1)$ – буде зниження тиску пара (ΔP).

n – число молей розчиненої речовини неелектроліту.

N – число молей розчинника, то

$$\frac{P - P_1}{P} = \frac{n}{N + n}$$

Із закону видно, що зниження тиску пара не залежить від природи розчиненої речовини, а залежить від кількості молекул цієї речовини.

Температура замерзання (кріоскопія) і температура кипіння (ебуліоскопія) розчинів.

Тиск пара над чистим розчинником завжди більший, ніж над розчином.

Внаслідок цього, щоб тиск пара досяг зовнішнього (атмосферного) тиску, розчин треба нагрівати до більшої температури ніж чистий розчинник. Тому температура кипіння розчинів завжди більша, ніж температура кипіння чистого розчинника.

Також, наслідком зменшення тиску пара над розчином є зменшення його температури замерзання, порівняно з температурою замерзання чистого розчинника.

Треба звернути увагу, що вищезазначені зміни температур замерзання та кипіння розчинів не залежать від природи розчиненої речовини, а визначаються тільки кількістю частинок (молекул або частинок іншої природи) розчиненої речовини, що міститься в однаковій масі розчинника.

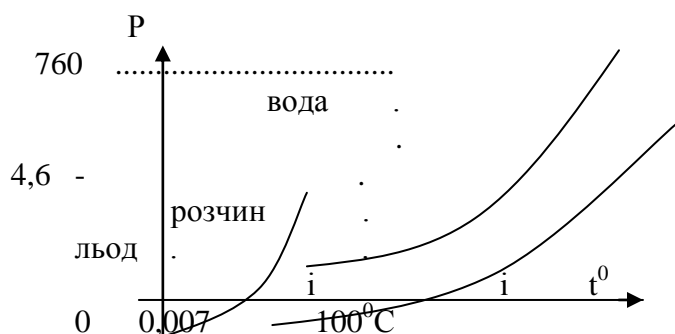
Усі чисті речовини характеризуються строго визначеними константами замерзання і кипіння.

Вода 0°C – замерзає; 100°C – кипить

Бензол $5,5^{\circ}\text{C}$ – // – ; 80°C – // –

Інакші обставини з розчинами. Присутність розчиненої речовини підвищує точку кипіння і знижує точку замерзання.

Як видно з рисунка, тиск пара над водою більший, чим над розчином. Тому, щоб тиск був однаковий треба розчин підігріти вище 100°C.



Щоб рідина закипіла, треба щоб тиск насиченого пара був рівний зовнішньому тиску (барометричному).

Щоб рідина замерзла, треба щоб тиск насиченого пара був рівний тиску, коли вона перебуває у кристалічному стані.

Рауль установив, що:

Пониження температури замерзання і підвищення температури кипіння пропорційні моляльній концентрації розчиненої речовини. (Другий і третій закони Рауля).

Математично залежність зміни температури замерзання та температури кипіння від концентрації розчину записується у вигляді рівнянь:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot C \quad (1)$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_e \cdot C \quad (2), \text{ де}$$

$K_{\text{кр}}$ – криоскопічна константа (від грецького слова “kryos” – холод);

K_e – ебуліоскопічна константа (від латинського слова ebullio – викіпати).

C – моляльна концентрація розчину, що показує на кількість розчиненої речовини у 1000 г розчинника; одиниця розміру [моль/кг].

Якщо маємо “ m ” грамів речовини, що розчинені в “ L ” грамах розчинника, то моляльна концентрація має вигляд:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot L} \quad (3)$$

Підставимо (3) у рівняння (1) і (2) маємо:

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{K_{\text{кр}} \cdot m \cdot 1000}{M \cdot L} \quad (4);$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = \frac{K_e \cdot m \cdot 1000}{M \cdot L} \quad (5),$$

де M – молекулярна маса розчиненої речовини.

Коли концентрація розчиненої речовини 1 моляльна (1 моля в 1000 г розчинника), то:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \quad (6)$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_e \quad (7), \text{ тобто}$$

$K_{\text{кр}}$ - криоскопічна константа показує, на скільки градусів знижується температура замерзання одномолярного розчину порівняно з температурою замерзання чистого розчинника; вона залежить тільки від природи розчинника: для води $K_{\text{кр}} = 1,86$; для бензолу $K_{\text{кр}} = 5,1$; для оцтової кислоти $K_{\text{кр}} = 3,9$;

K_e - ебуліоскопічна константа показує на скільки градусів вище кипить одномолярний розчин неелектроліту порівняно з чистим розчинником; вона залежить тільки від природи розчинника: для води $K_e = 0,52$; для бензолу $K_e = 5,5$; для оцтової кислоти $K_e = 16,65$.

Для кожного розчинника величина K – постійна:

Вода	1,86 кріоск.	0,52 ебул.
Бензол	5,1....	2,64...
хлороформ	4,9....	3,8...

З вищезначеного можна зробити висновок, що зниження температури замерзання одномолярних водних розчинів неелектролітів, які містять $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (1 моль, число Авогадро) вуглеводу сахарози, фруктози або глюкози дорівнює $-1,86^0$, тому що криоскопічна константа води дорівнює $-1,86^0$.

Тобто: усі речовини (неелектроліти), які мають 1 молярну концентрацію розчину будуть кипіти і замерзати при одній і тій же температурі (вони мають однакове число молекул $6 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро. Глюкоза, гліцерин, сечовина).

Аналогічно водні одномолярні розчини неелектролітів киплять при температурі на $0,52^0$ вище, ніж чиста вода, тобто при температурі $100,52^0$ С (за умовою нормального атмосферного тиску, що дорівнює 760 мм рт.ст. або 101,325 кПа).

Тобто: усі речовини (електроліти), які мають 1 молярну концентрацію будуть кипіти і замерзати при різних температурах. (Див. Ступінь дисоціації)

З рівнянь (4) і (5), знаючи $\Delta t_{\text{зам}}$ або $\Delta t_{\text{кип}}$, можна підрахувати молярні маси розчинених неелектролітів. Відповідно до процесів розпізнають криоскопічний або ебуліоскопічний метод визначення молярних мас речовин.

Кріоскопічний метод є особливо цінним для речовин, які не можна перетворити у газоподібний стан (білки, цукор, глюкоза, фруктоза тощо). Молярна маса розчиненої речовини підраховується по формулі:

$$M = \frac{K_{\text{кр}} \cdot m \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot L} \quad (8)$$

Для розрахунку замерзання або кипіння антифризів користуються формулами:

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{K_{\text{кр}} \cdot m \cdot 1000}{M \cdot L} \quad (4),$$

де:

$$\Delta t_{\text{кип}} = \frac{K_e \cdot m \cdot 1000}{M \cdot L} \quad (5)$$

$\Delta t_{\text{зам}}$ – пониження температури замерзання розчинів;

$\Delta t_{\text{кип}}$ - підвищення температури кипіння розчинів;

$K_{\text{кр}}$ - криоскопічна константа;

K_e - ебуліоскопічна константа;

m – маса неелектроліту;

M – молекулярна маса неелектроліту;

L – маса розчинника.

Антифризи – рідини (розчини) з низькими температурами замерзання. Вони застосовуються в системі охолодження автомобілів та тракторів. Найбільш поширеними є антифризи на основі етиленгліколю ($C_2H_4(OH)_2$ – двоатомний спирт).

На практиці поширені дві марки антифризів на основі етиленгліколю з температурами замерзання – $40^0 C$ (марка „40”); $- 65^0 C$ (марка „65”).

Знаючи, формули розрахунку температури замерзання (кристалізації) або кипіння, давайте приготуємо антифриз із етиленгліколю ($C_2H_4(OH)_2$), який замерзав би при температурі $- 20^0 C$, знаючи, що води усього 5 л.

$$t_{\text{зам}} = K_{\text{зам}} * \frac{m * 1000}{M * L}, \quad \text{звідси } m = \frac{t_{\text{зам}} * M * L}{K_{\text{зам}} * 1000};$$

$$\text{знаходимо: } m = \frac{20 * 62 * 5000}{1,86 * 1000} = 3333 \text{ г}$$

Значить, на 5 л води треба взяти 3, 333 кг етиленгліколю.

А тепер давайте розрахуємо при якій температурі буде кипіти цей же розчин:

$$t_{\text{кип}} = 0,52 * \frac{3333 * 1000}{62 * 5000} = 5,6^0$$

Значить, антифриз буде кипіти при $100^0 + 5,6^0 = 105,6^0$.

Що характерно, $t_{\text{зам}}$ етиленгліколю ($C_2H_4(OH)_2$) = $- 12^0 C$, а якщо його розбавляти водою у відношенні 70 : 30, можна приготувати антифриз, який буде замерзати при мінус $- 68^0 C$.

$C_2H_4(OH)_2$	20	50	70
H_2O	80	50	30
$t_{\text{зам}}$	-8	-24	-68

Таким чином, готують антифризи не тільки з етиленгліколю, а ще й з гліцерину ($C_3H_5(OH)_3$) та других речовин.

Лекція 8. Розчини електролітів

План.

Електролітична дисоціація

1. Що таке електроліти і неелектроліти.
2. Що називається електролітичною дисоціацією.
3. Дисоціація кислот, лугів і солей.
4. Ступінь дисоціації,
5. Фактори які впливають на дисоціацію.
6. Константа дисоціації.
7. Дисоціація води.
8. Гідроліз солей.

Усі речовини розділяються на електроліти і неелектроліти.

Електроліти – це ті речовини, які у розплавленому або в розчиненому стані проводять електричний струм.

Неелектроліти – речовини, які у розплавленому або у розчиненому стані не проводять електричний струм.

До електролітів відносяться солі, кислоти, основи.

До неелектролітів – органічні сполуки: спирти, ефіри, кетони, вуглеводи, масла.

Як ми бачимо до електролітів відносяться речовини, в молекулах яких атоми зв'язані сильно полярними або іонними зв'язками. Багато речовин ще в твердому стані мають іонну структуру: NaCl, KOH, H₃PO₄, але у такому стані у них іони міцно зв'язані один з одним, так як мають протилежно заряджені частинки (катіони + і аніони -) і тому їх рух затрудняється (стає неможливим).

Коли тверду речовину перевести у розплав або розчин іони отримують волю і починають рухатися. Коли через такий розчин пропустити постійний струм то позитивно заряджені частинки направляються до катоду і називаються **катіонами +**, а негативно заряджені направляються до аноду і називаються **аніонами -**.



Процес розпаду електроліту на іони під дією полярних молекул розчинника називається електролітичною дисоціацією.

У хімії розпізнають сильні і слабкі електроліти.

До сильних відносяться:

1. Усі солі, за винятком деяких комплексних солей.
2. Гідроокиси лужних і лужноземельних металів.
3. Неорганічні кислоти (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HBr, HI, H₃PO₄ – I ступінь.)

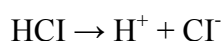
До слабких відносяться:

1. Органічні кислоти (оцтова, винна, щавлева), а також неорганічні: H₂S, H₂CO₃, H₂SiO₃, H₂SO₃... і др.
2. Усі гідроокиси металів, крім вище названих.
3. Гідроокис амонію.

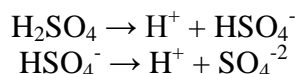
Розглянемо дисоціацію сильних електролітів.

Дисоціація кислот

При розчиненні у воді кислоти дисоціюють на позитивно і негативно заряджені іони.



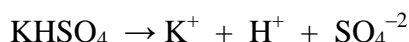
Як бачимо одноосновні кислоти дисоціюють в одну стадію, а багатоосновні – ступінчато, по ступеням, наприклад:



Це відбувається тому, що в їх розчинах устанавлюються складні рівноваги, у яких беруть участь іони різноманітного вигляду.

*Із точки зору електролітичної дисоціації кислотами називається – електроліти які у водних розчинах дисоціюють **тільки** на катіони водню і аніони кислотного залишку.*

Потрібно говорити слово тільки тому, що гідросоли також дисоціюють на аніони водню і на катіони металу.



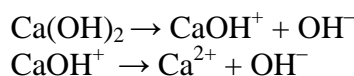
Словом тільки ми виключаємо катіон K^+ .

Дисоціація основ

Основи у водних розчинах також будуть дисоціювати. Наприклад,

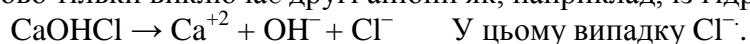


Як бачимо, одно кислотні основи, дисоціюють в одну стадію, а багато кислотні основи як і кислоти дисоціюють ступінчато.

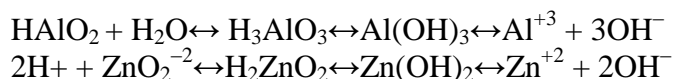


*Основами називається – електроліти які у водних розчинах дисоціюють **тільки** на аніони гідроксильної групи (OH) і катіони металу.*

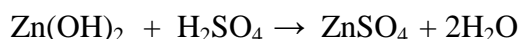
Слово тільки виключає другі аніони як, наприклад, із гідроксосолей.



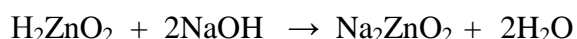
Крім типових кислот і основ є гідроксиди, які проявляють амфотерні властивості. Наприклад,



У цьому разі в залежності від середовища вони можуть вести себе як кислоти або як основи (хамелеони). Наприклад, гідроксид цинку може реагувати з кислотами, в цьому випадку він веде себе як основа:

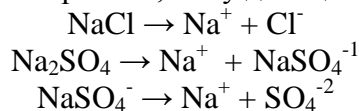


Але реагуючи з лугами – виступає у ролі кислоти:



Дисоціація солей

Усі солі належать до сильних електролітів, тому дисоціюють на такі іони:



Солями називаються електроліти, які у водних розчинах дисоціюють на катіони металу і аніони кислотного залишку.

Кількісно процес дисоціації можна охарактеризувати декількома величинами: ступінню електролітичної дисоціації, константою або еквівалентною електропровідністю.

Процес дисоціації – зворотний процес, який називається *молекуляризацією*.

Тому можемо зазначити, що не всі молекули розпадаються на іони.

Таким чином можна сказати, що в одиниці об'єму розчину електроліту число частинок (молекул і іонів) буде більше чим у такому ж об'ємі неелектроліту. То, звичайно і другі величини як: осмотичний тиск, збільшення точки кипіння, зниження точки замерзання і др. будуть для електролітів більші чим для неелектролітів.

Тому ввели поправочний коефіцієнт i , який називається *ізотонічним, або коефіцієнтом Вант-Гоффа*.

Тобто, це відношення результату фактично полученого до теоретичного.

$$i = \frac{\Delta p^1}{\Delta p} = \frac{\Delta t^0 k_3}{\Delta t^0 k_3} = \frac{\Delta t^0 k}{\Delta t^0 k} = \frac{\text{факт.}}{\text{теор.}}$$

Ізотонічний коефіцієнт для розчину неелектроліту буде рівний нулю ($i = 0$). Для водних розчинів електроліту з такими ж молярними концентраціями $i > 1$. Це відбувається тому, що кількість частинок у такому розчині більше, ніж у неелектроліту, бо електроліт при розчиненні розпадається на іони. Для асоційованих молекул (спирту, бензолу...), $i < 1$.

Ізотонічний коефіцієнт показує, у скільки разів збільшується число частинок у розчинах електролітів внаслідок їх дисоціації на іони.

Так, для HCl, NaCl, HNO₃ коефіцієнт дорівнює двом; для K₂SO₄, Ca(NO₃)₂, Zn(OH)₂ - трьом і т. д.

Тому для кількісної характеристики процесу дисоціації було введено поняття ступінь дисоціації.

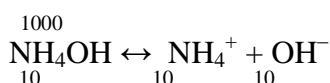
Ступінь електролітичної дисоціації указує, яка частка молекул розчиненої речовини знаходиться у розчині у врівноваженому (асоційованому) стані. Вона дорівнює:

Відношенню числа молекул, які розпалися на іони, до загального числа молекул розчиненої речовини, тобто:

$$\alpha = \frac{X}{n} * 100\% , \text{ де}$$

X – кількість молекул, які розпалися на іони

n – загальна кількість молекул. Наприклад:



Усього молекул 1000. Із них 10 продисоціювали, тоді:

10

$$\alpha = \frac{\dots}{1000} \cdot 100 = 1\%$$

1000

Чим в більшій мірі речовина розпадається на іони, тим вона являється більш сильним електролітом.

$\alpha > 30\%$ = сильні електроліти; $30 - 2\%$ = середні; $< 2\%$ – слабі;

До сильних електролітів належать майже всі солі; кислоти HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ на першій ступіні дисоціації; гідроксиди лужних і лужноземельних металів.

До слабих електролітів відносяться більшість органічних кислот, як: укусна, яблучна, винна, а також деякі неорганічні, як: H₂S, H₂CO₃, HNO₂, H₂SO₃; усі гідроксиди металів, крім вище названих, а також NH₄OH.

Між коефіцієнтом i , ступінню дисоціації α і числом іонів n , на які розпадається молекула існує слідуючи залежність:

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

Користуючись даною формулою можна вичислити ступінь дисоціації електролітів по осмотичному тиску, по температурі кипіння або замерзання. Тоді:

$$\Delta t_{\text{зам}}^{\text{еип}} = i \frac{K * m * 1000}{M * L}, \text{ а для } p_{\text{осм}} = i * C * R * T.$$

До процесу електролітичної дисоціації як і до любого зворотного процесу можна застосувати принцип ле Шательє.

Тому розглянемо:

Фактори, які впливають на ступінь електролітичної дисоціації

1. Вплив розчинника.

Розчинник завжди збільшує ступінь дисоціації.

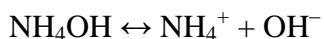
2. Від природи розчиненої сполуки.

Одні речовини розпадаються більш, інші – менш. Це можна визначити по константі дисоціації. Чим $K_{\text{дис}} >$, тим і дисоціація $>$, і навпаки.

3. Концентрація розчину.

При розведенні електроліту дисоціація його зростає до ∞ (нескінченності). Але це не значить, що сила його теж зростає. Наприклад, яка сильніша H₂SO₄ 100% чи 50%. Сильніша 50%, тому що сила кислоти залежить від концентрації іонів водню [H⁺]. У 100% їх немає, є тільки молекули H₂SO₄. По мірі розбавлення [H⁺] буде збільшуватися до 50%, а потім почне зменшуватися, хоча дисоціація буде зростати.

4. При доданні однойменного іону ступінь дисоціації зменшується.



До цього розчину доливаємо NH₄Cl,



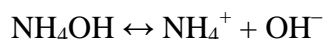
тобто ми добавляємо іон $[\text{NH}_4^+]$, а значить дисоціація буде подавлятися, зменшуватися.

5. **Від температури** дисоціація майже не залежить.

Електролітична дисоціація виражається в г*іон/л.

Константа дисоціації

Вона характерна для слабких електролітів. Наприклад,



Як у всякої рівноважної системи можна примінити закон діючих мас:

$$K_1 = [\text{NH}_4\text{OH}] ; \quad K_2 = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] , \text{ тоді}$$

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{g^* \text{ іон} / \text{л}}{\text{моль} / \text{л}} ;$$

Константа дисоціації дорівнює відношенню добутку концентрацій іонів на які розпався електроліт до непродукційованих молекул.

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Наприклад, маємо розчин слабкої кислоти НА, тоді рівноважні концентрації рівні:

Катіонів водню $[\text{H}^+] = c * \alpha$

Аніонів кислоти $[\text{A}^-] = c * \alpha$

Недисоційованих молекул $[\text{НА}] = c * (1 - \alpha)$, тоді

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{НА}]} = \frac{c\alpha * c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c^2 * \alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} * c ; \quad \alpha - \text{мала величина, тоді:}$$

$$K = \alpha^2 * c, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} \quad \text{де } c - \text{концентрація розчину.}$$

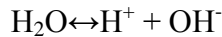
Таким чином, константа дисоціації показує силу електроліту, а ступінь дисоціації являється характеристикою стану рівноваги в системі.

Закон розведення Освальда.

Закон Освальда $K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} * c$ дає право вчислити ступінь дисоціації α , коли відома константа (у таблиці довідника).

Дисоціація води

Вода є самим слабким електролітом. Із 555.600.000 молекул одна дисоціює на іони.



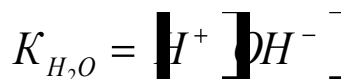
Враховуючи, що ступінь дисоціації дуже мала, рівноважну концентрацію недисоційованих молекул можна дорівняти до загальної кількості води (1л).

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m}{M} = \frac{1000\text{г}}{18\text{г}} = 55,56 \text{ моль/л}$$

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Звідси $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = (1,8 \cdot 10^{-16}) \cdot 55,56 = 10^{-14} \text{ г} \cdot \text{іон/л}^2$

Для води **добуток концентрацій водневих іонів на гідроксильні є постійною величиною, яка називається іонним добутком води.**



Коли концентрація водневих іонів рівняється концентрації гідроксильних іонів розчин буде нейтральний:

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ - нейтральні

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] > 10^{-7}$ - кислі

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] < 10^{-7}$ - основні

Для кількісної характеристики середовища більш зручно користуватися водневим показником (рН), **який рівняється негативному логарифму концентрації водневих іонів.**

$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, тоді нейтральне середовище $\text{pH} = 7$, кисле $\text{pH} < 7$, основне > 7 .

рН	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
рОН	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

сильно кисла
слабо кисла
нейтральна
слабо основна
сильно основна

Характеристика середовища по $[\text{H}^+]$ і рН дає зробити наступні висновки:

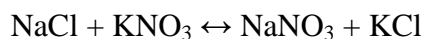
1. Чим вище концентрація водневих іонів, тим менша рН і більша рОН.
2. Чим вище концентрація гідроксильних іонів, тим більша величина рН і менша рОН.
3. При підвищенні концентрації водневих іонів у 10 разів рН зменшується на одиницю і навпаки.

Для точного вимірювання рН користуються приборами – рН-метрами або іономерами. Для приблизного – індикаторами (фенолфталеїн, лакмус, універсальна папір і т.д.).

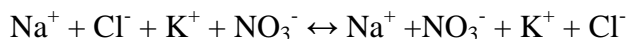
Іонні реакції обміну

Згідно теорії електролітичної дисоціації хімічні реакції проходять між іонами і вони доходять до кінця в трьох випадках: коли утворюється малодисоційована речовина, газоподібна або осад.

1. Зворотні реакції.

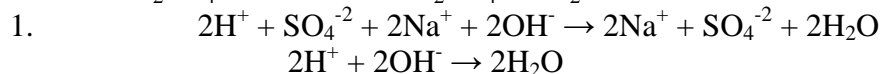
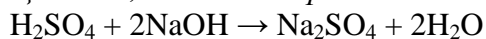


В іонному вигляді

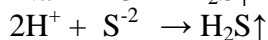
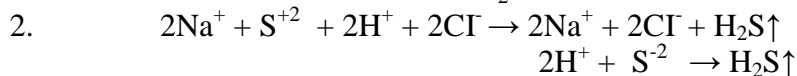
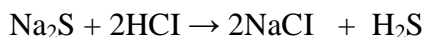


У цьому разі у розчині знаходяться 4 іона: Na^+ , NO_3^- , K^+ , Cl^- . Якщо випарити цей розчин, то отримаємо суміш 4-х солей, тобто між цими солями реакція не відбувається.

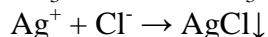
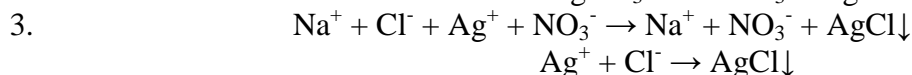
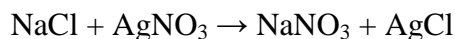
Виявляється, що реакція між іонами проходить до кінця, коли утворюються малодисоційовані, газоподібні речовини або осад.



Реакція відбудеться, бо утворюється малодисоційована речовина вода.



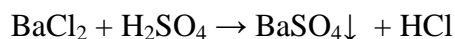
Реакція відбудеться, бо утворюється газообразна речовина.



Реакція відбувається, бо утворюються осад.

Добуток розчинності

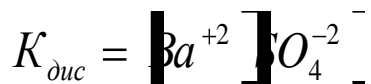
Проходить реакція, при якій утворюється осад.



Осад BaSO_4 знаходиться у рівновазі з насиченим розчином



$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}]}{[\text{BaSO}_4]}; \text{ концентрація } \text{BaSO}_4\downarrow - \text{ величина постійна, тоді:}$$



Добуток розчинності – це добуток концентрацій іонів малорозчинного електроліту, який знаходиться у насиченому розчині.

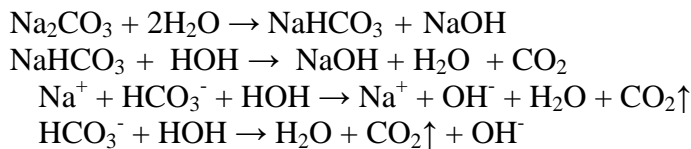
Добуток розчинності - постійна величина. (Приводиться в таблицях).

Гідроліз солей

Гідролізом називається хімічна взаємодія іонів розчиненої солі з іонами H^+ і OH^- води, в результаті якої утворюються газоподібні, малодисоційовані або важко розчинні речовини і змінюється рН середовища.

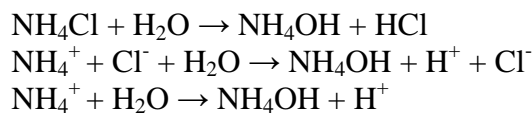
Розглянемо декілька випадків гідролізу.

1. Гідроліз солі, що утворена сильною основою і слабкою кислотою.



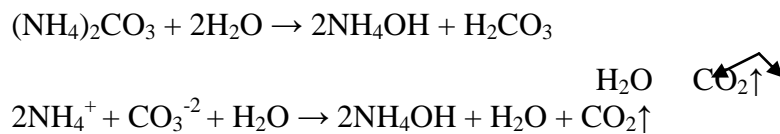
У цьому разі йде накопичення OH^- . Середовище лужне. $\text{pH} > 7$.

2. Гідроліз солі, що утворені сильною кислотою і слабкою основою.



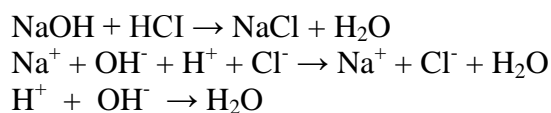
Йде збільшення $[\text{H}^+]$. Середовище кисле. $\text{pH} < 7$.

3. Гідроліз солі, що утворена слабкою кислотою і слабкою основою.



У цьому випадку утворюються малодисоційовані NH_4OH і H_2CO_3 . Гідроліз проходить $\text{pH} \approx 7$.

4. Гідроліз солі, що утворена сильною кислотою і сильною лугом.



Гідроліз солі не йде, бо не змінюється рН середовища.

Примітка: багатоосновні кислоти і багатокислотні основи гідролізуються ступінчато. Дивіться лекцію «Електлітична дисоціація».

Ступінь гідролізу солі.

Ступінь гідролізу – це відношення числа гідролізованих молей солі до загальної кількості молей солі в розчині..

Ступінь гідролізу визначається відношенням:

$$\beta = \frac{\text{числа молей солі, які піддалися гідролізу}}{\text{загальне число молей солі в розчині}}$$

1. Ступінь гідролізу залежить від природи розчиненої солі. Чим слабкіші основа і кислота, які утворили сіль, тим вищий ступінь гідролізу.
2. При підвищенні температури ступінь гідролізу зростає.
3. Від розбавлення водою, ступінь гідролізу збільшується до нескінченності.
4. При підвищенні концентрації одного із продуктів гідролізу, ступінь гідролізу зменшується.

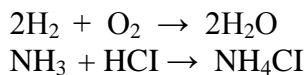
Лекція 9. Окисно - відновні реакції

План

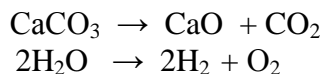
1. Класифікація хімічних реакцій.
2. Значення окисно – відновних реакцій.
3. Поняття про ступінь окислення.
Окислювальне число.
Валентність елемента.
4. Положення окислювачів і відновників в періодичній системі Д.І. Менделєєва.
5. Головні окислювачі і відновлювані.
6. Методи складання окисно – відновних рівнянь.
Метод електронного балансу.
Іонно електронний метод.
7. Окисно відновні реакції особистого типу.

Існують багато різних видів хімічних реакцій:

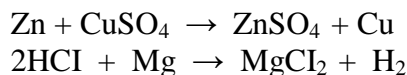
1. **Сполучення.** Наприклад,



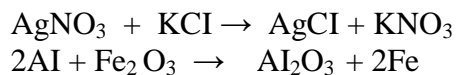
2. **Розкладання.** Наприклад,



3. **Заміщення.** Наприклад,



4. **Обміну.** Наприклад,



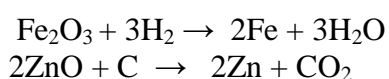
Заслужують особливої уваги окисно – відновні реакції. На відміну від реакцій обміну вони супроводжуються переходом електронів від одного атома до другого. В зв'язку з цим :

окисно – відновними реакціями називається, такі реакції, які відбуваються за рахунок переходу електронів від одних атомів або іонів до других. (Тобто, йде віддача та приєднання електронів).

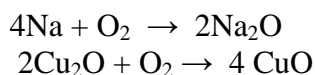
Окисно – відновні реакції належать до найбільш розповсюджених і мають велике значення. Наприклад, без них не було б реакцій горіння, добування металів із руд, наш організм не поповнювався киснем, рослини не синтезували б білки, жири, вуглеводи і другі органічні сполуки і т. д.

Історично першим появилось поняття „відновлення”, під яким розуміли – відомості одержання металів із окалини.

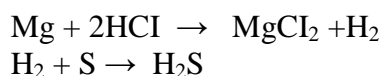
З відкриттям кисню (ХУІІІ в) ввели поняття „окислення”, кисневу теорію Лавуазьє, за якою „відновлення” стали називати отримання металів і неметалів із оксидів.



Окисленням стали називати приєднання кисню до елемента, або сполуки з утворенням оксиду.

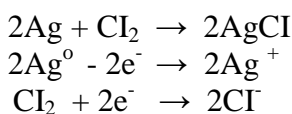


Але більшість окисно – відновних реакцій проходили без участі кисню, наприклад



Через це з розвитком учення про будову атома, киснева теорія була замінена на більш досконалу – електронну теорію. З цією теорією вперше виступили російські учені Пісаржевський, Шилов, Кістяківський.

Згідно електронної теорії при окисно – відновних процесах йде перехід електронів від одного атома або іона до другого, наприклад



В цьому випадку відбувся перехід електронів від срібла до хлору.

Речовини, які віддають електрони називаються відновниками, а процес віддачі електронів називається – окисленням.

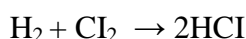
Речовини, які приймають електрони називаються окислювачами, а сам процес – відновленням.

Отже, в процесі реакції окислювачі відновлюються, а відновники окислюються.

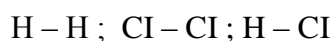
При хімічних реакціях йде тільки перерозподіл електронної щільності, яка приводить до утворення нових хімічних сполук. Тому, в даний час, при розгляданні цих процесів, користуються поняттям „ступінь окислення” або „окислювальним числом”, яке треба відрізнити від валентності.

Валентність - це властивість атома одного елемента приєднувати до себе один або декілька атомів других елементів, або – це число, яке показує на кількість зв'язку одного елемента з другим при утворенні сполуки.

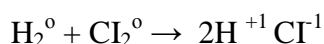
Валентність не має заряду + чи -, наприклад



Валентність водню і хлору до і після реакції рівні 1.



Ступінь окислення (дивіться далі) водню і хлору до реакції рівняються нулю, а після реакції: водню + 1, а хлору - 1, тобто:



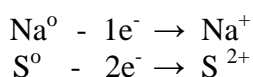
Характерно те, що валентність завжди буває цілим числом, а ступінь окислення може бути як цілим, так і дробовим числом, наприклад у пропану $\text{C}_3^{-8/3}\text{H}_8^{+1}$ ступінь окислення вуглецю = - 8/3, а валентність 4.

Що таке ступінь окислення?

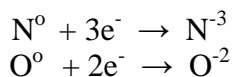
Ступінь окислення чисельно рівне заряду, який виникнув би на атомі даного елемента, коли б валентні електрони повністю перейшли до більш негативного атома.

Ступінь окислення показує на стан елемента в сполуках і характеризується окислювальним числом. Окислювальне число може бути позитивне, негативне і рівне нулю.

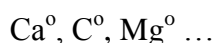
Позитивне – коли елемент віддає електрони;



Негативне – коли елемент приймає електрони;



Рівне нулю – коли не віддає і не приймає



Окислювальне число визначається по числу відданих, або прийнятих електронів і позначається + і -.

При визначенні ступеня окислення треба пам'ятати:

1. **Ступінь окислення елементів** в вигляді простих речовин – рівна нулю. $\text{H}_2^0, \text{O}_2^0, \text{Na}^0, \text{Fe}^0 \dots$

2. **Ступінь окислення водню** у всіх сполуках, крім гідридів, рівна плюс одиниці (+1): $\text{H}^+1\text{Cl}^{-1}, \text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2}, \text{H}_2^{+1}\text{S}^{-2} \dots$, в гідридах мінус одиниці (-1). (Гідриди – це сполуки металів з воднем: $\text{Na}^{+1}\text{H}^{-1}, \text{Ca}^{+2}\text{H}_2^{-1}, \text{Mg}^{+2}\text{H}_2^{-1} \dots$).

3. **Ступінь окислення кисню** у всіх сполуках, крім перекисів, рівна мінус два (-2): $\text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2}, \text{C}^{+4}\text{O}_2^{-2}, \text{Cu}^{+2}\text{O}^{-2} \dots$, в перекисах мінус одиниця (-1): $\text{H}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}, \text{Na}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}, \text{Be}^{+2}\text{O}_2^{-1} \dots$

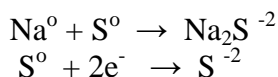
4. **Алгебраїчна сума ступені окислення сполук – рівна нулю.** Наприклад, в сірчаній кислоті $\text{H}_2^{-1}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$ сума позитивних зарядів (+8) рівна сумі негативних – (-8).

5. **Ступінь окислення, як і валентність для даного елемента - величини перемінні.** Наприклад у $\text{C}^{+2}\text{O}^{-2}$ ступінь окислення і валентність вуглецю і кисню рівна 2. У $\text{C}^{+4}\text{O}_2^{-2}$ ступінь окислення і валентність вуглецю змінюється на 4, а ступінь окислення і валентність кисню остається такою ж (2).

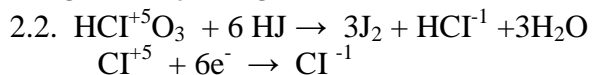
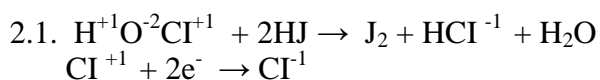
Розглянемо в якому стані і які атоми можуть бути окислювачими і відновниками.

Окислювачами можуть бути:

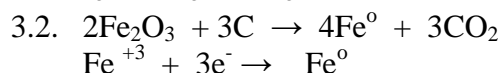
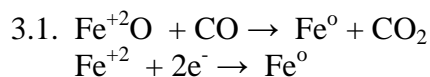
1. Нейтральні атоми неметалів.



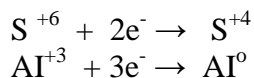
2. Позитивні іони неметалів на нижчій, проміжній і вищій позитивній ступені окислення.



3. Іони металів на нижчій і вищій позитивній ступені окислення.

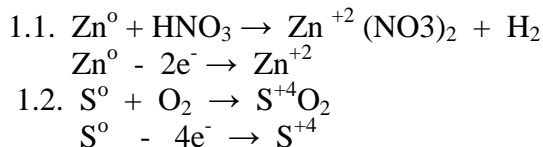


4. Іони металів і неметалів на вищій ступені окислення бувають тільки окислювачами.

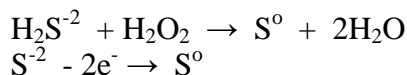


Відновниками можуть бути:

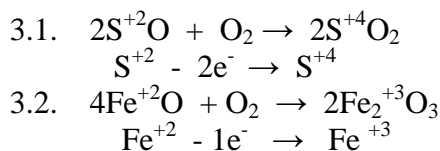
1. Електронейтральні атоми металів і неметалів.



2. Негативні іони неметалів.

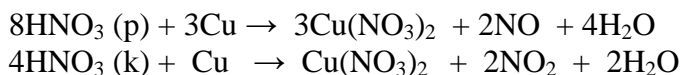


3. Іони металів і неметалів на нижчій і проміжній ступені окислення.



Ступень окислення елемента в сполуках залежить від:

1. Сили окислювача і відновника.
2. Кислотності і температури.
3. Концентрації окислювача і відновника.



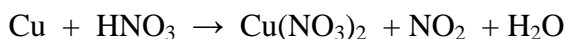
Правила складання окисно – відновних рівнянь

Скласти рівняння реакції – це визначити кінцеві продукти реакції і знайти коефіцієнти. Існує два методи складання окисно – відновних рівнянь.

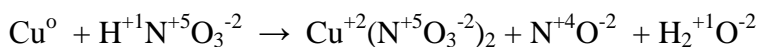
1. Метод електронного балансу.
2. Іонно – електронний метод.

Метод електронного балансу заключається ось в чому:

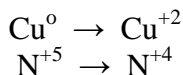
1. Записуємо рівняння реакції в молекулярному вигляді.



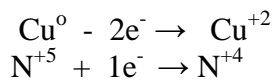
2. Визначаємо ступені окислення кожного елемента в рівнянні реакції (див. визначення ступені окислення).



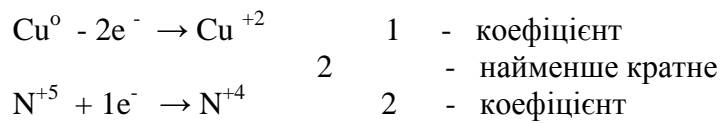
3. Знаходимо які елементи поміняли ступінь окислення.



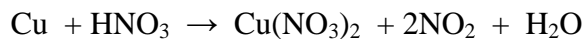
4. Складаємо електронні рівняння, які виражають процеси окислення і відновлення.



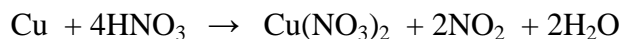
4. По правилу найменшого кратного визначаємо коефіцієнти для окислювача і відновника.



5. Ці коефіцієнти підставляємо в рівняння реакції.



6. Ті елементи, які не приймали участь в реакції, урівнюємо звичайним методом.



Іонно – електронний метод (метод полуреакцій)

Слід пам'ятати, що цей метод приміняється тільки для розчинів електrolітів.

При складанні рівнянь окисно – відновних реакцій методом електронного балансу приходиться зустрічатися з деякими труднощами у визначенні ступені окислення, а так же мати справи з різними не існуючими іонами. Усіх цих неточностей можна уникнути при іонно – електронному методі.

1. При цьому методі не треба знати ступінь окислення елементів, так як їх знаходять простим способом, підраховуючи загальну суму зарядів у правій і лівій частинах.

2. Також треба пам'ятати, що коли H_2O_2 виступає в ролі окислювача, вона розкладається на: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$, а як відновник на: $\text{H}_2\text{O}_2 - 2e^- \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2$.

3. Не треба знати продукти реакції, вони появляються в рівнянні при написанні остаточного молекулярного рівняння.

4. В цьому методі приміняються не гіпотетичні (здогадні) іони, а реально існуючі. Наприклад, SO_3^{-2} , SO_4^{-2} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$

Щоб скласти рівняння цим методом треба знати:

1. Записуємо формули усіх взятих і утворених іонів, атомів та молекул.

2. Урівнюємо число не кисневих атомів, які приймали участь в реакції.

3. Переносимо атоми, або групи атомів, які не брали участь в реакції у відповідну сторону без зміни (H^+ або OH^-).

4. Урівнюємо кисневі атоми:

4.1. У кислому середовищі - на кожний лишній атом кисню дописуємо 2H^+ в ту сторону, де він лишній, а в протилежну – переносимо відповідну кількість молекул води (H_2O).

4.2. У лужному середовищі – на кожний лишній атом кисню дописуємо молекулу H_2O , а в протилежну сторону переносимо подвійну кількість гідроксильних груп (2OH^-).

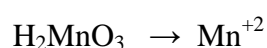
5. Урівнюємо кількість зарядів в лівій і правій частинах обох рівнянь.

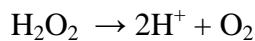
6. Урівнюємо кількість відданих і прийнятих електронів.

7. Записуємо сумарне рівняння в іонному і молекулярному вигляді, дописуючи необхідні катіони і аніони, які не приймали участь в реакції.

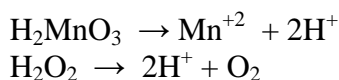
Розглянемо реакцію, яка проходить в кислому середовищі.

Наприклад, при дії H_2O_2 в HNO_3 осад марганцевистої кислоти розчиняється.

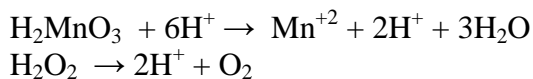




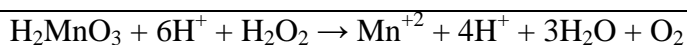
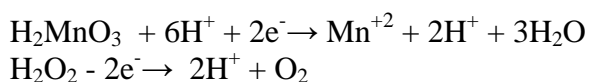
два іони водню (2H^+), які не брали участь в реакції, без змін переносимо в протилежну сторону.



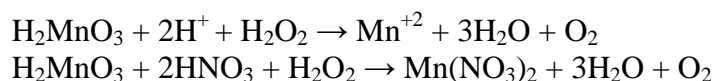
Атоми кисню урівнюємо, додаючи 2H^+ на кожний лишній атом кисню, де він лишній, а в протилежну сторону переносимо відповідну кількість молекул води (H_2O).



Урівнюємо кількість зарядів (електронів) у правій і лівій частинах.



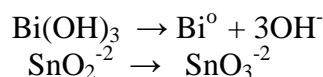
Скорочуючи загальні іони, записуємо реакцію в іонному і молекулярному виді.



А тепер розглянемо реакцію, яка проходить в лужному середовищі.

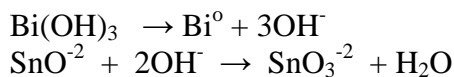
Наприклад, до білого осаду гідроксиду вісмуту - $\text{Bi}(\text{OH})_3$, додаємо лужного розчину станіту натрію (Na_2SnO_2), при цьому утворюється чорний осад вісмута, так як пройшло відновлення вісмуту.

Записуємо вхідні речовини і продукти реакції:

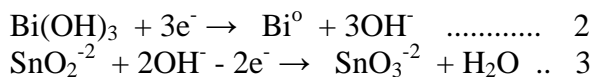


Як бачите іони OH^- , які не приймали участь в реакції переносимо без зміни в праву частину.

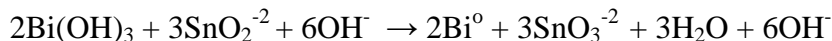
В другому рівнянні урівнюємо кисневі атоми: в лужному середовищі на кожний лишній атом кисню, в ту сторону де він лишній, дописуємо молекулу H_2O , а в протилежну 2OH^- .



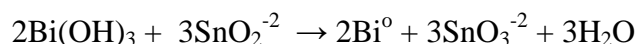
Тепер урівнюємо кількість зарядів (електронів) відданих і прийнятих іонами.



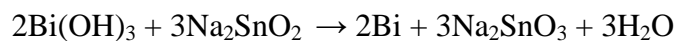
Множимо ці два рівняння на відповідні числа(див. вище) і записуємо сумарні рівняння.



Скорочуючи однакові іони, записуємо рівняння в іонному і молекулярному вигляді.



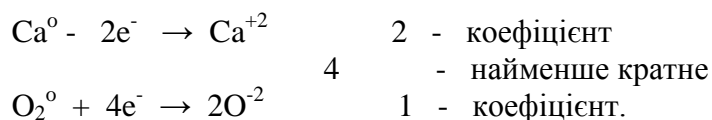
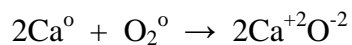
В молекулярному вигляді:



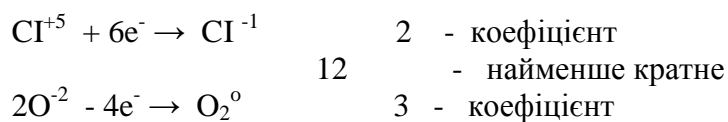
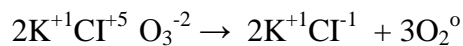
Класифікація окисно – відновних реакцій.

Окисно – відновні реакції можуть бути:

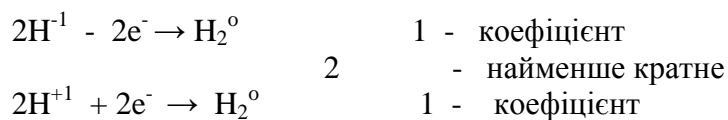
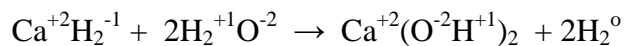
1. ***Міжмолекулярні*** - між молекулами.



2. ***Внутрімолекулярні.***



3. ***Самоокислення - самовідновлення.***



Знаючи окисно – відновні реакції можна сміло приступати до вивчення електрохімії.

Електрохімія
Лекція 10. Гальванічні елементи

План.

1. Основні положення електрохімії.
2. Поняття про електродні потенціали. Виникнення стрибка потенціалу.
3. Визначення і вимірювання електродних потенціалів.
4. Ряд напруги металів.
4. Гальванічні елементи.
5. Паливні елементи.
6. Атомні батареї.
7. Сонячні батареї.

Основні положення електрохімії

Хімічні процеси, що супроводжуються виникненням електричного струму або самі викликаються ним називаються електрохімічними.

Розділ хімії, що вивчає ці процеси називається електрохімією.

Електрохімічні реакції мають слідуєчі особливості:

1. Вони відносяться до окисно-відновних.
2. Протікають на межі електрод-електроліт.
3. Спостерігається перетворення хімічної енергії в електричну.

А тепер дайте відповідь на 2 запитання.

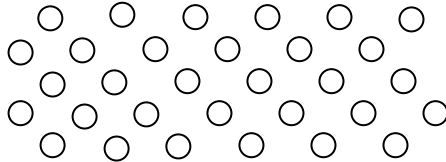
1. Зарядиться чи ні метал, що опущений в склянку з водою?

2. Зарядиться чи ні метал, що поміщений у вакуум?

І в першому і в другому випадку зарядиться. Розберемо більш докладніше.

Кристалічна решітка складається із іонів металу і електронів, які вільно переміщуються в ньому.

Так, як абсолютно нерозчинних речовин нема, то і метали будуть розчинятися.



Уявіть собі, що ви опускаєте натрій у склянку з водою. Він почне розчинятися, посилаючи іони у воду. Вода від цих іонів метала зарядиться позитивно +, а електрони, які залишилися у металі зарядять його негативно.

Таким чином будь – який метал опущений у воду зарядиться негативно.

У вакуумі електрони, які вільно переміщуються по металу почнуть виходити у вакуум, заряджаючи його негативно., а іони метала, які залишилися - зарядять метал позитивно.

Таким чином, будь який метал у вакуумі, завжди зарядиться позитивно.

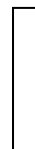
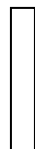
Поняття про електродні потенціали.
Виникнення стрибка потенціалу.

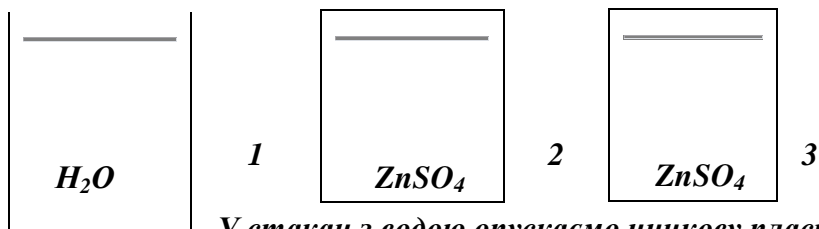
Давайте розберемо 3 випадки.

- Zn

0 Zn

Zn +





1. У стакан з водою опускаємо цинкову пластинку.

Так як абсолютно нерозчинних речовин немає цинк почне розчинятися, посилаючи свої іони у воду. Вода від цих іонів зарядиться позитивно, а залишок електронів зарядить пластину негативно.

Таким чином на межі метал – розчин утворюється подвійний електродний шар або різниця потенціалів, яка називається *електродним потенціалом*. Так як, частіше усього, електродами в промисловості бувають вугільні, то

Електродний потенціал – це різниця потенціалів між електродом і електролітом.

2. У стакан з розчином $ZnSO_4$ опускаємо цинкову пластинку, де концентрація іонів цинку (Zn^{2+}) така, яку цинкова пластина дає при розчиненні. Наприклад, 5 іонів.

Як усякий метал цинк почне розчинятися. Іони з металу виходять у розчин і в ту саму мить іони з розчину осідають на пластину. Наступає динамічна рівновага між іонами Zn^{2+} . Одні з пластини переходять у розчин, другі – із розчину осідають на метал. В результаті утворюється подвійний електродний шар або різниця потенціалів, яка дорівнює $= 0$, тобто пластинка не заряджується.

Такий потенціал, який утворюється при рівновазі іонів, називається рівноважним потенціалом.

3. У стакан з насиченим розчином $ZnSO_4$ опускаємо цинкову пластину, де концентрація іонів Zn^{2+} дуже велика. В цьому випадку йде не тільки подавлення розчинення металу, а іони із розчину будуть осідати на пластинку, заряджуючи її позитивно (+). А кислотний залишок (SO_4^{2-}) зарядить розчин негативно (-).

Таким чином, у першому випадку метал зарядили негативно (-), у другому – не зарядили, у третьому – зарядили позитивно (+).

Виявляється, змінюючи концентрацію розчину можна зарядити метал по різному -, 0, +.

Розбавляючи розчин водою (3 стакан), можна поміняти полярність металу +, через 0, на -.

Добавляючи насичений розчин солі у 1 стакан, також поміняється полярність -, через 0, на +.

Отже полярність металу залежить від концентрації розчину.

Електродний потенціал (абсолютний) виміряти неможливо по 2 причинам:

1. Від вольтметра один провідник можна підключити до електроду, а другий до розчину – ніяк, крім того він становиться електродом.

2. Ці два провідники мають опір, а тому показник вольтметра буде не вірний.

Визначення і вимірювання електродних потенціалів.

Ряд напруг металів

Так як виміряти абсолютне значення електродного потенціалу неможливо, його визначають по формулі Нернста.

$$E_0 = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_i,$$

E_0 - електродний потенціал.

E^0 – стандартний електродний потенціал.

n – валентність металу.

C_i – концентрація розчину.

Вимірюють електродний потенціал відносно водневого електрода (так як і атомну вагу, відносно вуглецевої одиниці, бо немає таких терезів, щоб зважили атом).

Водневий електрод представляє собою платинову пластинку, що вкрита рихлою (губчастою) платиною. Ця пластинка опущена у 2 н розчин H_2SO_4 , з активністю іонів водню $[H^+] = 1 \text{ г·іон/л}$. Крізь розчин H_2SO_4 пропускають водень під тиском в 1 ат.

Платинова пластинка, поглинаючи водень, веде себе так ніби–то вона зроблена із водню. Різницю потенціалів між “водневою” пластинкою і H_2SO_4 умовно приймають за 0.

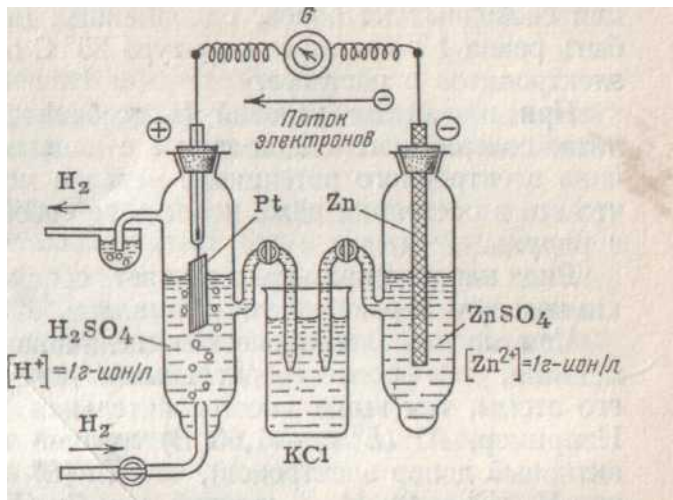


Схема приладу для вимірювання стандартного (нормального) потенціала.

Різницю потенціалів між металом опущеним у розчин своєї солі з концентрацією іонів металу 1 г·іон/л і водневим електродом називається стандартним (нормальним) електродним потенціалом.

Таким чином були виміряні електродні потенціали усіх металів, які створили ряд напруг металів:

Li, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Ni, W, H₂, Cu, Ag, Pt, Au

Цей ряд представляє кількісну характеристику хімічних властивостей металів.

1. Чим нижча алгебраїчна величина електродного потенціалу, тим кращим відновником він являється. Тим більша його хімічна активність і навпаки.

2. Більш активний метал витісняє із солей менш активний.

3. Метали, які знаходяться в ряду активності до водню, витісняють його із кислот.

4. Метали, які знаходяться після водню можуть реагувати з кислотами, але не витіснятимуть його .

5. У гальванічних елементах анодом зветься більш активний метал, тобто стандартний електродний потенціал якого має меншу алгебраїчну величину, а катодом - навпаки.

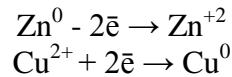
Гальванічні елементи

Гальванічними елементами називаються такі елементи, у яких енергія окисно-відновних реакцій перетворюється в електричну.

Щоб з'ясувати, яким чином у гальванічних елементах хімічна енергія перетворюється у електричну, необхідно знати, які процеси протікають на окремих електродах.

Розглянемо роботу мідно – цинкового гальванічного елемента.

У реакції, де цинкова пластинка реагує з CuSO_4 електрони від цинку переходять до іонів міді.



Цей перехід відбувається на дуже малій відстані (частки мілімікрон). При цьому хімічна енергія перетворюється в теплову.

Коли цю реакцію провести так, щоб окисно-відновні процеси протікали окремо, тобто в різному посуді, з'єднаних напівпроникаючою перегородкою, а електроди - провідником, тоді виникає електричний струм.

Перший гальванічний елемент був створений у 1800 р. італ. фізиком Вольтом. Удосконалили цей прилад російські учені Даніель і Якобі (1838 р.).

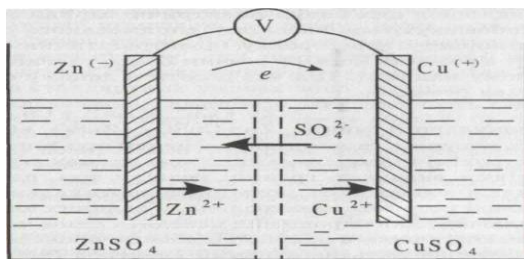
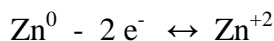


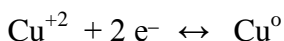
Схема мідно – цинкового гальванічного елемента.

Він складається із цинкової і мідної пластинок, занурених у розчин своїх солей: ZnSO_4 і CuSO_4 . Розчини розділені один від одного пористою перегородкою із повсті.

У цинковому напівелементі, цинкова пластинка занурена у розчин своєї солі з концентрацією іонів цинку дуже малою. Цинк, як активний метал почне розчинятися, посилаючи свої іони у розчин. Розчин від цих іонів буде заряджатися позитивно, а залишок електронів зарядить пластину негативно. Цей процес швидко припиняється, бо позитивно заряджений розчин не буде пускати іони Zn^{+2} із металу, тобто буде їх відштовхувати на пластинку. Між ними встановлюється хімічна рівновага. Тобто, скільки іонів буде виходить із пластинки, стільки їх буде із розчину й осідати.

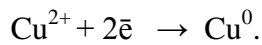


У мідному напівелементі, мідна пластинка опущена у розчин своєї солі, де концентрація іонів міді Cu^{2+} дуже висока. При цьому йде пригнічення розчинення пластинки і іони міді із розчину почнуть осідати на пластинку, заряджуючи її позитивно (+), а кислотний залишок SO_4^{-2} зарядить розчин негативно (-). Цей процес швидко припиняється тому, що пластинка зарядившись позитивно почне відштовхувати іони міді Cu^{2+} . Між ними встановиться рівновага.



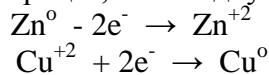
Щоб елемент запрацював треба замкнути внутрішній і зовнішній ланцюги. Внутрішній ланцюг замикається безпосередньо іонами, які проникають крізь напівпроникну перегородку (Zn^{+2} , SO_4^{-2}). Зовнішній ланцюг замикається металічним провідником. Електрони там, де їх більшість (на цинковій пластині) по провіднику перейдуть туди, де їх не вистачає (на мідну пластинку).

Іони міді, які осідають на мідній пластині приймаючи ці електрони перетворюються у чисту мідь:



Таким чином у гальванічному елементі проходять ті самі реакції, що і у пробірці, але там енергія хімічної реакції перетворюється у теплову, а тут – у електричну. Це відбувається тому, що електрони рухаються на велику відстань.

Загальний процес, який відбувається в гальванічному елементі:

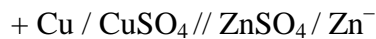


Як бачимо, електрони від цинкової пластини переходять до мідної.

Такий направлений рух електронів називається електричним струмом.

Але кожен повинен знати, що струм проходить у зворотному напрямі, тобто від мідної пластини до цинкової.

Умовний запис гальванічного елемента:



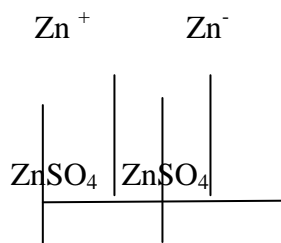
Електрорушійну силу (ЕРС) визначають: від електродного потенціалу окисника віднімають електродний потенціал відновника.

$$E = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0$$

ЕРС гальванічного елемента не залежить від розмірів електродів і кількості електроліту, а залежить від активності металу і концентрації електроліту.

Концентраційні елементи

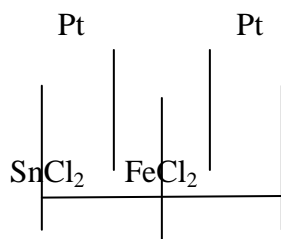
У концентраційних елементах електроди та розчини однакові, але розчини у полуелементах мають різні концентрації.



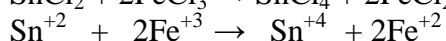
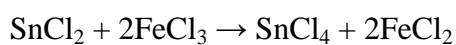
Там де концентрація мала – цинк буде заряджатися - , а де велика + , (хімічні процеси проходять так само, як у мідно – цинкового елемента).

Окисно – відновні елементи

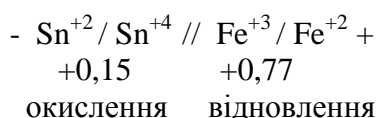
У окисно-відновних елементах електродами найчастіше є малоактивний метал Pt, Au або графітові стержні.



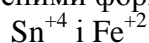
Розчини однакової концентрації, але різні, наприклад SnCl₂ і FeCl₃.



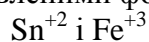
донор акц.
елект. елект.



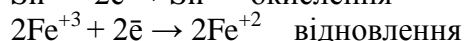
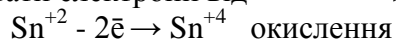
Окисленими формами (ОФ) будуть:



Відновленими формами (ВФ) будуть:



Найбільшу спорідненість до електрону проявляє більш активний метал Fe⁺³, він і буде притягувати електрони від Sn⁺².



В результаті утворюється потік електронів від олова до заліза, а між електродами утворюється електродний потенціал, який називається окисно-відновним, або **редоксі-потенціалом**.

Електрод-окислювач це електрод, який приймає електрони із зовнішнього ланцюгу (акцептор) і є позитивним полюсом гальванічного елемента (Fe) + .

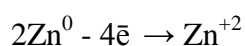
Електрод - відновлювач це електрод, який віддає електрони у зовнішній ланцюг (донор) і являється негативним полюсом гальванічного елемента (Sn) - .

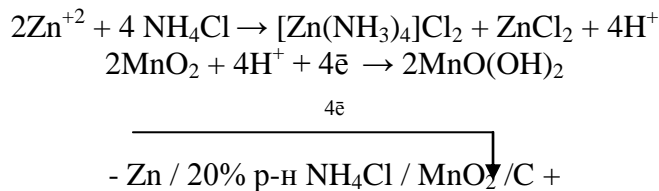
$$\text{ЕРС такого елемента буде: } E = + 0,77 - (+ 0,15) = 0,62 \text{ v}$$

Крім елемента Даніеля – Якобі, трохи пізніше, з'являються *сухі елементи*. Марганцево – цинковий або **Лекланше**.

У якого негативним полюсом служить цинковий стаканчик, а позитивним – вугільний стержень, спресований у пакет із діоксида марганцю (MnO₂) в суміші з графітом і сажею.

Електролітом є паста із NH₄Cl.





Газоподібний водень у цьому випадку не виділяється, що характерно для сухих елементів.

Окисно-ртутні елементи (мають меншу вагу і більший строк служіння)



Ртутно – індієві елементи – ще кращі, ніж окисно – ртутні.



У гальванічних елементах по мірі його роботи ЕРС буде зменшуватися. Це явище називається **гальванічною поляризацією**. Найчастіше поляризація спостерігається у позитивного електроду, де можуть розряджатися іони H⁺, утворюючи при цьому водневу подушку.

У меншій мірі підлягає поляризації негативний електрод, але концентрація іонів металу у розчині зростає, перехід нових іонів зменшується.

Усунення поляризації називається **деполяризацією**, а речовини які використовуються для цього називають **деполяризаторами**. Це: O₂, MnO₂, Ag₂O, HgO...

Смність гальванічного елемента залежить від розмірів електродів і кількості електроліту і визначається:

$$Q = I * t, \text{ де}$$

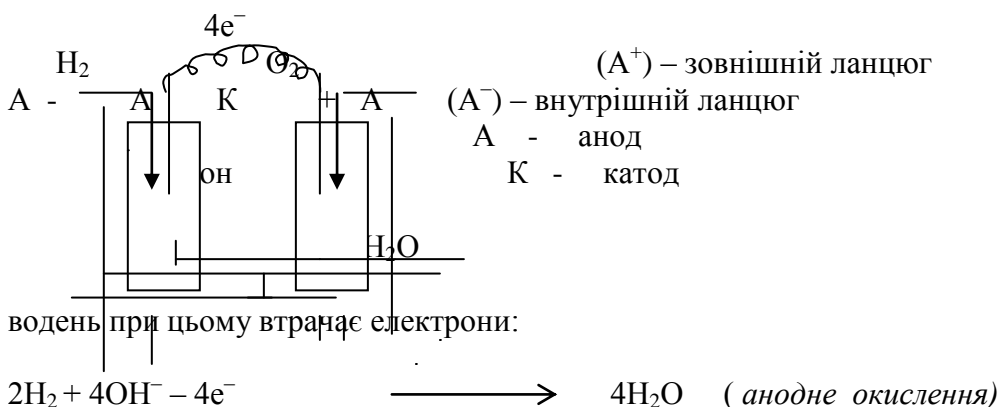
I – струм розрядки.

t - час розрядки.

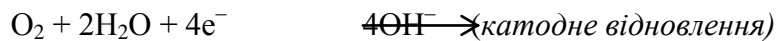
Паливні елементи

У паливних елементах електродами служать мілкопористі нікельові пластини.

Електролітом – 30 – 40% KOH. Паливом – частіше H₂, CO, природний газ , вугілля, спирт...



Електрони по зовнішньому ланцюгу переходять на катод:



Гідроксильні іони у розчині рухаються від катода до анода:



Схема паливного елемента:

-Ni, H₂ /40% KOH/O₂, Ni +

К.К.Д. (Коефіцієнт Корисної Дії) – теплових електростанцій 30 - 40 %

К.К.Д. паливних елементів - 100%.

У всьому світі паливним елементам пророкують майбутнє. Що буде - побачимо.

Атомні батареї

На поверхність напівпровідника (германія або кремнія) наносять шар радіоактивного стронцію – 90. β^- – частинки вибивають із напівпровідника електрони, які рухаються в одному напрямку і накопичуються на колекторі.



Сонячні батареї

На поверхність напівпровідника кремнію наносять шар бора, який дуже чутливий до світла. Світло вибиває із напівпровідника електрони, які рухаються в одному напрямку і накопичуються на колекторі. Різниця потенціалів 0,5V. З'єднуючи рамки між собою можна одержати високу напругу.

Недолік: повинно бути завжди світло.

Лекція 11. Електроліз і його застосування

План.

1. Суть електролізу. Катодне відновлення і анодне окислення.
2. Послідовність розрядки іонів у електродах.
Другорядні процеси при електролізі.
3. Електроліз з розчинним і нерозчинним анодом.
4. Закони Фарадея. Вихід по струму.
5. Потенціал розкладення. Перенапруження.
6. Явище поляризації.
7. Застосування електролізу.

Суть електролізу. Катодне відновлення та анодне окислення.

Електролізом називається окисно-відновний процес, що протікає на електродах при проходженні постійного електричного струму крізь розплав або розчин електроліту. При цьому йде перетворення електричної енергії у хімічну.

Коли у розплав або розчин опустити електроди до яких підключений постійний електричний струм, до катоду мінус (-), а до аноду плюс (+), то хаотичний рух іонів становиться упорядкованим. Позитивні починають переміщатися до негативного полюсу – катоду і тому називається **катіонами**, а негативні іони – до позитивного полюсу – аноду і називаються **аніонами**.

Суть електролізу заключається в тому, що на катоді йде відновлення, а на аноді – окислення. Тобто, що виділяється на катоді, а що на аноді.

При проведенні електролізу користуються різними електродами. Електроди бувають нерозчинні – Au, Pt, вугільні. Усі інші розчинні.

Розглянемо декілька випадків електролізу.

1. Електроліз розплаву NaCl.

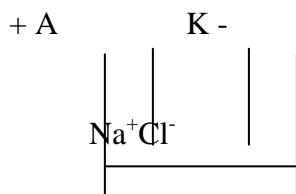
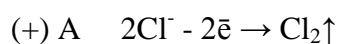
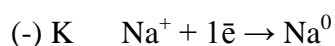
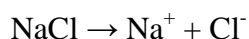


Схема гальванічної ванни.

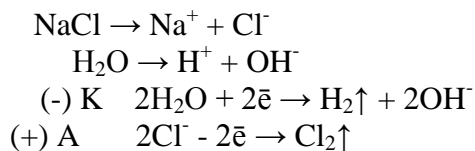


На катоді йде процес відновлення катіонів натрію електронами зовнішнього джерела струму.

На аноді йде процес окислення аніонів хлору, при чому відрив електронів йде тим же самим джерелом струму.

В цьому випадку на катоді виділяється натрій, а на аноді хлор.

2. Електроліз водного розчину NaCl. При цьому бере участь вода.



Так як потенціал води = 0,414В, то коли йде електроліз водного розчину солі, де потенціал металу менший потенціалу води, то відновлюється у такому разі не іони металу, а водню із води.

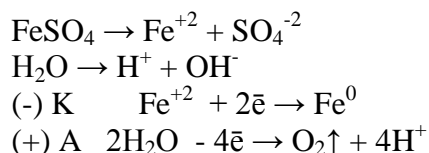
Таким чином на катоді виділяється $\text{H}_2\uparrow$. На аноді - $\text{Cl}_2\uparrow$. Як помітили, натрій і гідроксильна група (OH^-) не виділяються.

Натрій у вигляді іонів (Na^+) буде знаходитися у розчині, притягуючись до катода, де з іонами води (OH^-) утворює лужне середовище. Тому його можна виявити індикатором фенолфталеїном.

Помічено, що метали, які знаходяться у ряду напруг до алюмінію включно, не виділяються із водних розчинів на електродах при електролізі, замість них йде електроліз води і виділяється водень.

Вихід по струму таких металів дорівнює 0.

3. Електроліз водного розчину FeSO_4 .



У цьому випадку залізо знаходиться у ряду напруг після алюмінію, тому почне відновлюватися на катоді, тобто виділятися. При цьому іони водню (H^+) будуть накопичуватися біля катода.

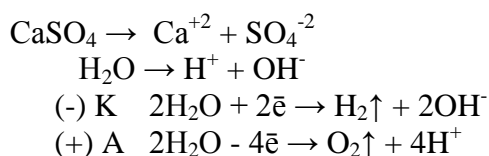
До аноду підходять іони SO_4^{-2} і OH^- . Виявляється, що іони SO_4^{-2} утримують електрони міцніше, ніж OH^- іони води. Тоді на аноді буде йти окислення води і виділятися $\text{O}_2\uparrow$.

Тому у цьому випадку на катоді буде виділятися залізо, а на аноді $\text{O}_2\uparrow$. Катіони водню (H^+) і аніони (SO_4^{-2}), будуть знаходитися у розчині.

Помічено, що залишки безкисневих кислот (Cl^- , I^- , Br^- , S^{2-} , CN^- ...) виділяються на електродах при електролізі з водних розчинів, а залишки кисневих кислот (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} ...) не виділяються, замість них йде окислення води і виділяється $\text{O}_2\uparrow$.

А тепер давайте проведемо електроліз наступної солі і вяснемо, що буде виділятися на катоді та аноді.

4. Електроліз водного розчину CaSO_4 .



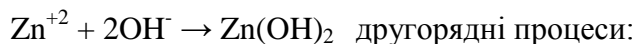
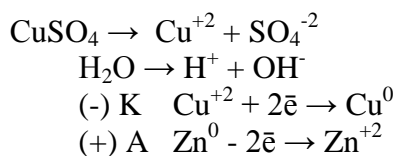
У цьому випадку до катода підходять іони Ca^{+2} і H^+ . Так як кальцій знаходиться у ряду напруг до алюмінію, то він виділяється не буде. Замість нього виділиться водень із води.

До аноду підходять іони SO_4^{-2} і OH^- . Кислотний залишок не виділиться, замість нього виділиться кисень із води.

Таким чином одержати Ca^{+2} і SO_4^{-2} неможливо. Одержимо H_2 і O_2 . Разом ці гази називаються гримучий газ. Тому маленька іскра і може статися великий вибух. У розчині йде нагромадження іонів Ca^{+2} , SO_4^{-2} , H^+ , OH^- .

До цього ми розглядали процеси електролізу, які відбувалися при нерозчинних електродах. Але в промисловості застосовують і розчинні аноди.

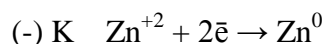
5. Електроліз водного розчину CuSO_4 з розчинним анодом.



У цьому випадку у розчині будуть іони Cu^{+2} , SO_4^{-2} , Zn^{+2} , H^+ , OH^- .

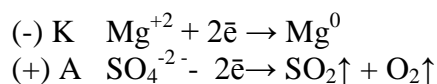
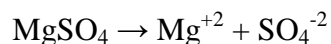
До катоду підходять іони Cu^{+2} , Zn^{+2} і H^+ . Будуть виділятися мідь і цинк.

На аноді розчиняється цинк, іони цинку виходять у розчин і підходячи до катоду відновлюються і осідають на ньому.



Таким чином анод розчиняється і переходить на катод. На катоді відкладаються два метали Zn^0 і Cu^0 .

А тепер уявіть собі, що ви берете 2 вугільних електроди, до яких підключений постійний струм, опускаєте їх у розплав MgSO_4 і ведете електроліз. Що буде виділятися на катоді і аноді?



Виявляється, що із розплаву завжди можна одержати метал, а кислотний залишок кисневмісних кислот не одержите.

Закони Фарадея. Вихід по струму.

Зв'язок між кількістю речовини, яка виділяється при електролізі і кількістю електрики, яка пройшла через електроліт виражаються *законами Фарадея*:

1. Однакова кількість електричного струму виділяє на електродах еквівалентну кількість речовин.

Для виділення на електроді 1г.екв. будь-якої речовини необхідно затратити одну й ту ж кількість електрики – 96500К. (Число Фарадея). Наприклад, при електролізі розплава NaCl виділяється 22,98 г Na^0 і 35,45 г Cl , тобто, як вони реагували в еквівалентних кількостях, так і одержуються.

2. Маса речовин які виділяються на електродах при електролізі прямо пропорційні кількості електричного струму, що протікає через електроліт.

Закон Фарадея можна виразити рівнянням:

$$m = \frac{e}{F} * I * t, \quad \text{де}$$

e – маса 1г.екв; F – число Фарадея; I – сила струму; t – час (сек.)

У багатьох випадках на практиці осідає метала менше чим розраховано по формулі Фарадея. Тоді використовують формулу, по якій розраховують вихід по струму:

$$\eta = \frac{m^1}{m} * 100 = \frac{m^1 * 96500}{\mathcal{E} * I * t} ; \text{де}$$

m^1 – маса метала факт. одержана; m – маса метала розрахована по формулі

Таким чином вихід по струму; металів із розчинів по ряду напруг:

До Al включно – 0; від Al до H₂ у середньому 50%; від H₂ до Au – 100%.

Тобто, це означає, що метал який знаходиться у ряду напруг до Al при електролізі розчинів ми не одержимо, а буде виділятися H₂ . ↑

Fe – 50 %, W – 98 %, Cu – 100%.

А тепер у розчині солей є усі іони металів, який з них буде відновлюватися першим при електролізі?

Li, K, Na, Ca, Al, Fe, Co, Ni, Cu, Pt, Au

0 50% 100%

Першим золото Au, а потім Pt, Cu, Ni, Fe останнім.

Потенціал розкладення. Перенапруження.

Для того, щоб електроліз проходив із помітною швидкістю, на клеммах ванни треба підтримувати певну напругу, не меншу чим ЕРС утворюваного гальванічного елемента.

Та найменша величина електричного потенціалу, при якій струм повинен надійти у ванну, щоб забезпечити протікання процесу електролізу називається потенціалом розкладення, напругою розкладення, вольтаж.

Ці величини можна найти у таблиці *потенціали розкладання*.

Процеси, що проходять у гальванічному елементі і при електролізі мають один характер – це окисно-відновні процеси, але спрямовані у різні сторони. Тому для електролізу необхідна така напруга, яку дає гальванічний елемент, а краще, ще більша.

Наприклад, проведемо електроліз NiCl₂. Потенціал його розкладання E_{розкл. дп.}

NiCl₂ = 1,85 (з табл.). ЕРС такого гальванічного елемента:

$$-\text{Ni}/\text{Ni}^{+2} // 2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2 + ; \quad E = E_{\text{Cl}} - E_{\text{Ni}} = 1,36 + 0,25 = 1,61$$

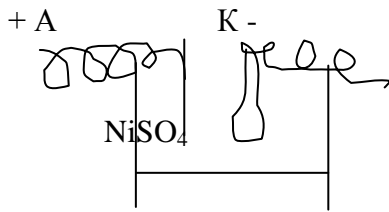
Різниця між потенціалом розкладання і ЕРС гальванічного елемента називається перенапругою.

$$E_{\text{п}} = E_{\text{розкл. (дп)}} - E_{\text{розкл. (теор)}}; \quad E = 1,85 - 1,61 = 0,24 \text{ В}$$

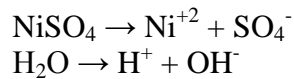
Мінімальний потенціал на електроді, при якому починається процес відновлення катіонів металу називається критичним потенціалом (E_{крит.}).

Перенапруга при електролізі може досягати значної величини, що приводить до втрати значної кількості енергії.

Явище поляризації



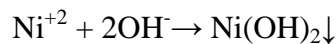
Проведемо нікелювання чайної ложечки. У ванну із розчином NiSO_4 опускаємо ложечку, підключаємо до неї від випрямника -, а + до вугільного електроду. Даємо напругу 36 В. А тепер давайте на декілька хвилин збільшимо напругу до 50 В. Так як у ванні будуть іони Ni^{+2} і H^+ ,



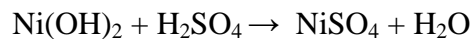
то при такій напрузі іони водню, які у 59 разів легші нікелевих будуть перші досягати ложечки і відновлюватися на ній. Вони покривають тонким шаром (водневою подушкою) ложечку і таким чином припинять доступ іонам Ni^{+2} .

Нікелювання припиняється, тому що виникла поляризація. Щоб її зруйнувати треба поміняти на декілька хвилин клеми. А потім знову зробити як було. Цим самим можна знову почати нікелювання.

Може відбутися поляризація по другому. На клеммах гальванічної ванни 36 В, а нікелювання не йде. У цьому випадку розчин не підкислили H_2SO_4 , тому утворився осад,



який тонкою плівкою покриє ложечку і припине доступ іонам Ni^{+2} . Тому нікелювання не йде. Щоб воно відбулося треба додати H_2SO_4 , для розчинення осаду.



Застосування електролізу

Електроліз знайшов широке застосування у різних галузях промисловості.

Гальванотехніка – при допомозі електролізу одержують метали із солей, проводять нікелювання, сріблення, золотіння.

Методом гальванопластики виготовляють бюсти і статуї, наносять товсті покриття на метали, так відновляють деталі.

Ведуть очистку води, одержують луги, важку воду, захисні плівки від корозії.

Шляхом електролізу проводять фарбування металів, поліровку, заточування і т.п.

Лекція 12. Акумулятори

План

1. Акумулятори кислотні і лужні.
2. Свинцевий акумулятор.
3. Залізо–нікелевий акумулятор.
4. Срібно–цинковий акумулятор.
5. Газові акумулятори.

Акумулятори – це прилади, що здатні накопичувати хімічну енергію, яка по мірі необхідності перетворюється в електричну.

Акумулятори являються вторинними гальванічними елементами, так як для перетворення їх в джерело струму вони заздалегідь потребують зарядки.

Акумулятор сам не виробляє електричний струм, він може його накопичувати (акумулятувати) при зарядці, а потім при необхідності, розряджуючись, віддавати. Вони мають більший термін служби, чим гальванічні елементи, які при витраченні хімічної енергії становляться непридатними. Хімічну енергію акумулятора можна відновити при зарядці. Він витримує декілька сотень циклів зарядки – розрядки, чим самим вигідно відрізняється від гальванічних елементів.

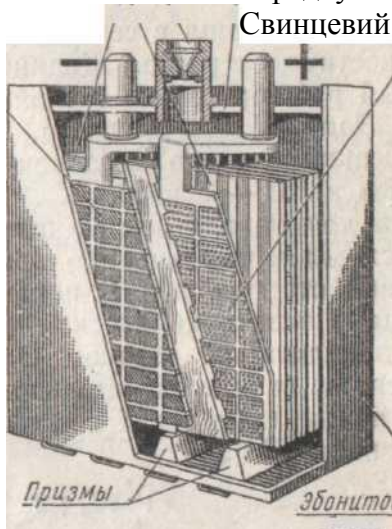
Практичне значення мають такі типи акумуляторів:

Кислотні (свинцеві) і лужні (залізно–нікелевий, кадмієво–нікелевий, срібно–цинковий і др.).

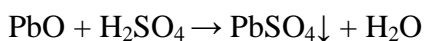
Вони є джерелами струму для стартерів двигунів внутрішнього згорання, надають рух електрокарам, використовуються для аварійного освітлення тощо.

Свинцевий акумулятор

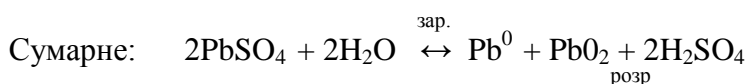
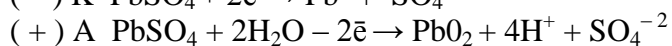
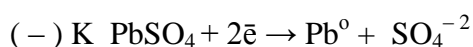
Зараз свинцеві акумулятори роблять тільки сухо зарядженими. Це значить: спочатку його треба зробити, потім зарядити, висушити і довести до нормального виду. А тепер все по – порядку.



Свинцевий акумулятор роблять із свинцевих гратчастих пластин, заповнених активною масою із оксиду свинцю (PbO). Пластини з'єднуються через одну, а щоб вони не замикали, між ними установлюють пластмасові прокладки (сепаратори) і поміщають у пластмасову банку. Заливають електроліт 30 – 36% розчин H₂SO₄. Щільність 1,22 – 1,32 г/см³. (На півдні України – 1,27 г/см³). Оставляють на 2 години, щоб активна маса (PbO) прореагувала з електролітом (H₂SO₄), перетворюючись у нерозчинну сіль PbSO₄.



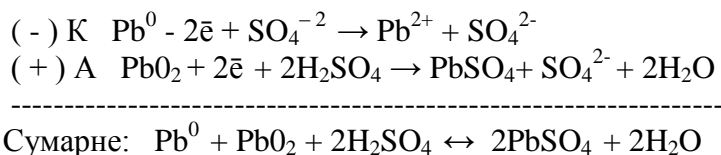
Виявляється, що пластини однакові: були Pb; активна маса PbO; після реакції PbSO₄. Тому між ними різниці потенціалів не буде. Щоб акумулятор почав давати струм, його треба зарядити. Заряджають струмом нормальної величини (у 10 разів менше ємності акумулятора) протягом 6 годин. Для цього від випрямляча подаємо постійний струм, під дією якого (насилно) йде реакція.



У результаті зарядки акумулятора катодні пластини перетворюються в чистий або губчатий свинець (Pb), анодні в діоксид свинцю (PbO₂) і йде накопичення сірчаної кислоти.

Таким чином, електроди маючи різні окисно-відновні властивості і поміщені в електроліт H₂SO₄, будуть вести себе як гальванічний елемент.

Потім ведуть розрядку акумулятора протягом 4 годин, струмом нормальної величини, міняючи клеми. Тепер акумулятор почне робити, як гальванічний елемент Електрони від катода почнуть рухатися до аноду.



При цьому катодні (їх на 1 пластину більше, ніж анодних) та анодні пластини перетворюються в сульфат свинцю і йде утворення води.

Процес зарядки – розрядка роблять 3 рази (щоб акумулятор набрав свою ємність). Четвертий раз заряджають, виливають електроліт, промивають дистильованою водою, висушують гарячим повітрям і приводять до нормального стану.

Свинцевий акумулятор ще називають *кислотним* або *стартерним*. Кожна банка дає струм 2,1 V. ККД = 85%.

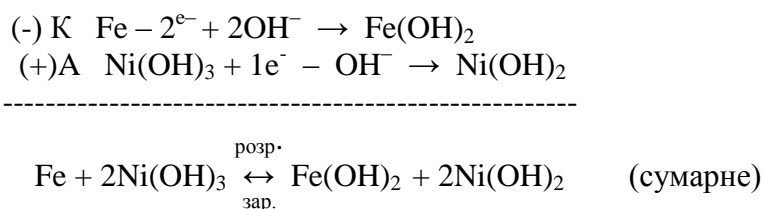
Кислотні акумулятори мають більший струм розрядки, ніж лужні, тому приміняються як стартерні; більшу напругу і ємність; більший К.К.Д.

Недоліки: велика вага; саморозряд і зменшення ємності; бояться перевантаження; вимогливий до навколишнього середовища.

Лужні акумулятори

До лужних акумуляторів належить залізо-нікелевий.

Він зроблений із сталевих градчастих пластин із яких катодні пластини заповнюються активною масою із стружки або ошурок заліза, спресованих з оксидом кадмію (CdO). Анодні заповнюються активною масою із оксиду, а частіше з гідроксиду нікелю (Ni(OH)₃), з добавкою 20% графіту, для кращої електропровідності. Їх на одну пластину більше, ніж катодних. Між пластинами знаходяться пластмасові сітки (сепаратори), щоб вони не замикали. Пластини поміщають в сталеву банку. Електролітом служить 23% розчин KOH або NaOH з добавкою LiOH (для збільшення терміна служби). Щільність 1,19 – 1,21 г/см³, t° = +15°C (при температурі – 15°C щільність повинна бути 1,27 – 1,30 г/см³). При розрядженні акумулятора мають місце слідуєчі процеси:



З цього видно, що *при розрядженні* активна маса катодних пластин перетворюються у гідроксид залізу (11), анодних – у гідроксид нікелю (11).

При зарядженні катодні – у залізо, анодні - у гідроксид нікелю (111), тобто, набувають свого первісного становища.

Кожна банка дає струм 1,35V. ККД = 65%.

Лужні акумулятори не вимогливі до зовнішнього середовища, майже не піддається саморозряду, не бояться перевантаження; міцність конструкції.

Недоліки: вуглекислий газ, який знаходиться в повітрі, сполучається з електролітом, зменшуючи ємність; напруга, ємність і К.К.Д. менші, ніж у кислотного.

До недоліків кислотних і лужних акумуляторів слід віднести їх невелику питому ємність (це ємність відносно ваги однієї банки). У кислотних - 8 а*ч/кг; лужних - 3 а*ч/кг. А саме головне - неможливість використання при низькому атмосферному тиску, тобто на великій висоті. Цих недоліків майже нема у срібно - цинковому акумуляторі.

Акумулятори (продовження)

Срібно - цинковий акумулятор

У цьому акумуляторі катодними пластинами, , служить цинк або оксид цинку (Zn або ZnO). Анодними - срібло або перекис срібла (Ag; Ag₂O₃). Електролітом являється 25% KOH (щільність 1,4 г/см³). Кожна катодна (-) пластина знаходиться в пакеті із целюлозної речовини, яка має велику проникаючу здатність. Анодні пластини (+) поміщаються в капронову тканину, стійку до лугів. Це охороняє пластини від короткого замикання і забезпечує достатню площу прилягання пластин з електролітом (мала кількість електроліту) . Пластини щільно прижимають одну до одної і ставлять на дно пластмасової банки. Тому акумулятори мають невеликі розміри і велику ємність. Крім цього, його можна використовувати в будь-якому положенні - горизонтальному або вертикальному. **(При зарядці - тільки у вертикальному).**

Заряджають акумулятор напругою 2,1 В протягом 20 годин. Допускається заряд протягом 15 хвилин струмом 70 - 80% його мінімальної ємності. Але краще заряджати 10 - 20 годин.

Срібно - цинкові акумулятори мають малі габарити і вагу; велику величину розрядного струму і ємність, яка зберігається в широкому інтервалі температур; добре витримують великі висоти.

Недоліки: один із основних - довго ведуть зарядку.

Вивчаючи основні типи акумуляторів, приходили до висновку, що ще не на всі запитання знайшли відповідь. Особливо це стосується свинцевого та залізо - нікелевого акумуляторів. Давайте поміркуємо і на деякі з них відповімо.

1. Що означає напис на акумуляторі: 6 СТ - 55 А?;

6 - банок; СТ - стартерний; 55 - А - ємність; 55 Ампер годин.

На зарубіжних акумуляторах: 12V, 55Ah, RC 90 min, LOAD TEST 200A; CCA (-18C); VCI 400, IEC 275, DIN 255.

Це означає: 12V - 12 вольт, 55Ah - 55 - ємність, RC 90 - резервна ємність 90 хвилин - скільки можна проїхати на акумуляторі при непрацюючому генераторі, LOAD TEST 200 - навантажуючий тест (струм навантаження при запуску двигуна; після 15 секунд перевірки під навантаженням акумулятор повинен давати 9,5V при t 21° C. Чим менше навантажуючий тест, тим менша ємність акумулятора, а значить менший двигун він повинен крутити); CCA (-18) - струм холодного пуску, для цього акумулятор витримують при температурі 18° C.; струм холостого пуску вимірюється по 3-м методикам: VCI 400, IEC 275, DIN 255, тобто 30, 60, 150 сек; 7,2; 8,4; або 6V кінцева напруга.

2. Як можна відремонтувати акумулятор?

Останнім часом сухо заряджені акумулятори роблять так: катодні пластини із губчастого свинцю (Pb), анодні - із діоксиду свинцю (PbO₂). (Продаються у магазинах).

3. Як готують сухозаряджений акумулятор до експлуатації?

Щоб акумулятор почав давати струм, треба залити електроліт не менш 2-х годин вони насичуються. Потім, добрий хазяїн після цього підзаряджає акумулятор.

4. Від чого залежить ємність акумулятора?

Від площі активної маси.

5. Чому у свинцевому акумуляторі негативних пластин на одну більш ніж позитивних, а у залізо - нікелевого навпаки?

Для збільшення ємності, тому що збільшується площа активної маси.

6. Як визначити ємність акумулятора?

Його треба зарядити, потім навантажуючою вилкою розрядити (8 - 10 годин) , засікаючи час і по формулі: $Q = I * t$, де Q - ємність ; I - розрядний струм ; t - час в годинах;

7. Як можна визначити, що акумулятор заряджений або розряджений?

7.1. По кипінню. Коли він розряджений, то бере на себе зарядку і кипіти не буде, а коли заряджений через декілька хвилин почне кипіти.

7.2. Навантажуючою вилкою. Коли кожна банка буде показувати напругу більше 1,8 V – він заряджений, менше – розряджений.

7.3. По щільності (ареометром). Коли щільність електроліту 1,25 г/см³ і більше – він заряджений, нижче – розряджений.

8. До якої напруги можна розряджати акумулятор?

До 1,8 V, нижче – йде сульфатація пластин.

9. Краще акумулятор “перезарядити чи недозарядити”?

Його не перезарядиш (йде кипіння) – а від недозарядки буде йти сульфатація пластин. Тому краще „перезарядити”.

10. Краще акумулятор підзаряджати струмом малої величини чи великим?

Треба починати з малого і постійно прибавляючи, довести до нормального, тобто у 10 разів менше від ємності. Коли великим спочатку, акумулятор закипить і може вибухнути.

11. Як буде змінитися щільність електроліту при зарядженні і розрядженні акумулятора?

При зарядженні буде збільшуватися, при розрядженні - зменшуватися.

12. Що таке “кипіння” акумулятора?

Йде електроліз електроліту, на катоді виділяється водень, на аноді – кисень (гримучий газ). Створюється уявлення, що електроліт кипить.

13. Що таке сульфатація пластин?

Це коли дрібнозернистий порошок $PbSO_4$ перетворюється у крупнозернистий.

14. Коли настає сульфатація пластин?

14.1. Це спостерігається тоді коли довго не підзаряджати акумулятор.

14.2. Коли реле настроєно на малу напругу – 12V, а треба 14 – 14,3 V.

14.3. Коли оголяються пластини (википає або випаровується електроліт і т. д.).

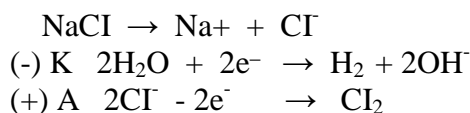
15. Як краще зберігати акумулятор?

Краще зберігати новий сухозаряджений акумулятор, заливши в нього 4% розчин борної кислоти; хуже – сухим; а ще хуже - з електролітом (буде йти саморозряд, треба підзаряджати).

Газові акумулятори

Активними речовинами у газових акумуляторів являються гази, які утворюються при його зарядженні та розрядженні.

Пластинами у таких акумуляторів являється активоване вугілля, яке поміщають у пластмасову банку. Електролітом служить 15% NaCl. При зарядженні акумулятора йде електроліз електроліту.



На катоді (–) виділяється H_2 і поглинається пластиною, на аноді - Cl_2 , який теж поглинається активованою пластинкою. Тепер одержуємо: ніби – то катодна пластина зроблена з водню, а анодна з хлору. Між ними різниця потенціалів 2,5V.

При експлуатації такого акумулятора електроліт треба періодично міняти, так як в ньому йде накопичення гідроксиду натрію.

Приміняються такі акумулятори в стаціонарних установках.

Швидкий розряд і навіть коротке замикання не впливають на стан акумулятора.

Недолік – швидкий саморозряд, особливо при вібрації.

Лекція 13. Корозія металів і методи захисту від корозії

План.

1. Основні види корозії.
2. Хімічна та електрохімічна корозія.
3. Фактори, які впливають на корозію.
4. Методи захисту від корозії.
5. Інгібітори корозії.

Основні види корозії

Одним з факторів, що знижують надійність і машин та обладнання, є корозія металів. Більш за всіх страждають від корозії залізо та його сплави. Знайдено, що кожен рік губиться від корозії біля 25% виплавлених за такий самий строк металів і сплавів. Але метали від корозії не є єдиною шкодою, що вона робить: корозія робить великі предмети нездатними до використання.

Щорічні втрати від пожеж, повенів, ураганів, землетрусів не перевищує самих малих втрат від корозії.

В усьому світі кожна 3-я домна працює на корозію.

Прямі втрати металу складають тільки частину усіх затрат, які включають простій устаткування, зниження якості продукції, з аваріями і навіть людськими жертвами.

Чому метали піддаються корозії? В цьому випадку хочеться задати протилежні запитання.

Чому метали так довго не руйнуються і служать людям роками і століттями?

Майже всі метали одержує людство із руд і солей шляхом відновлення у доменних печах або при електролізі. Але закони природи завжди в дії. Цей самий метал знову намагається повернутися в те саме середовище, у якому він був до цього, тобто у свій первинний стан.

Тільки благородні метали в природі знаходяться в елементарному стані: Au - 112 кг, Ag - 13,5 т, Cu - 420 т.

Корозія – це необхідний по хімічним законам перехід металів у натуральне для нього у земних умовах хімічне становище.

І все ж таки, чому такі великі втрати металу?

1. По-перше, в усіх країнах метал залишається основним конструкційним матеріалом у техніці.

2. По-друге, на швидкий ріст втрат сильно впливає сфера використання металу.

Залізничний транспорт, комунальне господарство, верстатобудування, машинобудування, кораблебудування, сільське господарство і ін.

3. По-третє, дуже впливає на становище конструкції агресивність середовища (вода, повітря, рН землі і т.д.).

4. Недооцінка важливості цієї проблеми.

У результаті, вищі заклади випускають спеціалістів, які не дуже добре знають основні принципи корозійних процесів і тому не до оцінюють її результати.

Корозією називається хімічне або електрохімічне зруйнування металів під дією навколишнього середовища.

Бувають такі типи корозії:

1. Рівномірна. 2. Плямиста. 3. Міжкристалічна. 4. Пітінг. та ін.

Корозія буває двох видів:

1. Хімічна та 2. Електрохімічна.

Хімічна та електрохімічна корозії

В залежності від агресивності середовища розрізняють *хімічну і електрохімічну корозію*.

Хімічна корозія – це руйнування металу в середовищі неелектроліту в результаті хімічної взаємодії.

Вона поділяється на *газову і рідинну*.

Газова – відбувається у газах (повітря, O₂, NH₃, SO₂, H₂S, CH₄ і ін.)

Рідинна – проходить у рідинах, які не проводять електричний струм (нафта, керосин, бензин, масла і т.д.).

Електрохімічна корозія – це зруйнування металу в середовищі електроліту з виникненням у середині системи електричного струму.

До цієї корозії відносяться:

1. Атмосферна корозія.
2. Грунтова корозія.
3. Водна корозія.
4. Біокорозія.
5. Інші корозії.

Вона ще може бути *гальванокорозією і електрокорозією*.

Гальванокорозія ділиться на макро-, мікро- і сублімікрокорозію.

Макро – можна бачити просто так.

Мікро – під мікроскопом.

Субмікро – в ультрамікроскоп.

До *електрокорозії* відноситься корозія під дією блукаючих струмів.

Електрохімічна корозія має місце у розчинах кислот, лугів, солей, морській воді, у вологому повітрі, якій містить розчинені гази. Це найбільш поширений вид корозії. Електрохімічне руйнування металів обумовлене появленню електричного струму в середині системи.

Метали, що застосовуються у техніці, містять домішки різних металів. Внаслідок зіткнення їх з агресивним середовищем утворюються гальванічні елементи, в яких більш активний метал безперервно руйнується, переходячи у розчин електроліту у вигляді катіонів. Тому електрохімічна корозія характеризується **анодним окисленням металів**.

Роботу вищезазначених гальванічних елементів можна пояснити на основі величин стандартних електродних потенціалів відповідних металів. Наприклад, під час контакту заліза з міддю виникає гальванічний елемент, в якому анодом є залізо, а катодом – мідь(мал.).

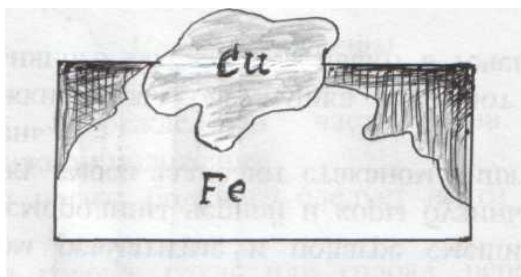
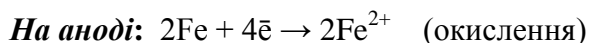
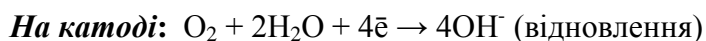


Схема корозії заліза з включенням міді.

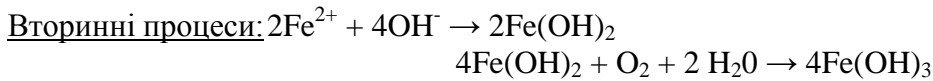
Внаслідок роботи такого елемента мають місце такі окисно – відновні процеси:



Атоми заліза віддають електрони і переходять у розчин у вигляді Fe²⁺.

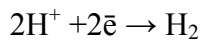


Електрони, що переходять з аноду на катод, відновлюють кисень, розчинений у півці води на поверхні катоду.



Іони Fe^{2+} сполучаються з іонами OH^- утворюючи білу іржу, яка окислюється киснем повітря у присутності вологи до бурої іржи $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Склад іржи може змінюватися в залежності від умов її утворення. Частіш за все вона має склад $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або $4\text{Fe}(\text{OH})_3$. Крім того іржа містить Fe_2O_4 .

Корозія, яка супроводжується відновленням кисню, має місце у воді, повітрі і ґрунті. Коли у середовищі присутня значна кількість іонів водню, то окислювачем є іони H^+ (корозія у кислому середовищі):



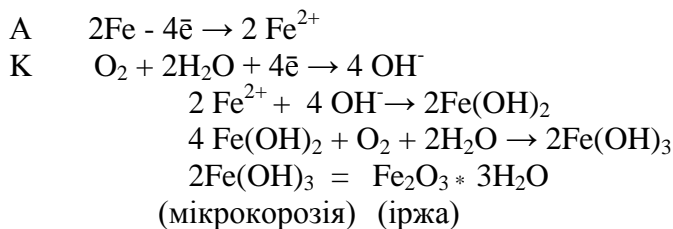
Майже всі метали у техніці є неоднорідними і наявність у них різних домішок веде до виникнення на поверхні великої кількості мікрогальванічних пар. Роль електроліту виконує гігроскопічна волога, що утворює на поверхні металу плівки товщиною у декілька десятків молекулярних шарів.

Той компонент окисленого середовища, який здатний поглинати загублені металом електрони, називається **деполяризатором**.

Якщо деполяризаторами є катіони водню, то має місце воднева деполяризація, а якщо атоми кисню – киснева деполяризація.

Атмосферна корозія

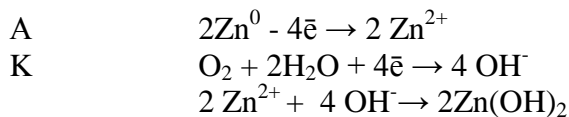
Механізм цієї корозії заключається в наступному: На металі з допомогою пилу, грязі, вологи створюється рідинна плівка (електроліт). Метал починає руйнуватися, тобто ржавіти. Між різними включеннями і металом утворюється гальванічний елемент, де анодом служить метал, а катодом той самий пил. Розберемо корозію заліза.



На практиці найчастіше зустрічаються не чисті метали, а сплави або контакти двох металів.

У таких випадках утворюється гальванічна пара із двох металів (макрокорозія).

Наприклад оцинковане залізо. Анодом буде Zn.



У цьому випадку Zn^0 руйнується (розчиняється), а залізо охороняється від іржи.

Ґрунтова корозія

Складною різновидністю корозії являється *ґрунтова*. Тут грають роль фізичні і хімічні властивості ґрунту, волога, рН ґрунту, повітропроникність, електродний потенціал металу, який знаходиться у контакті з ґрунтом і т. д.

Водна корозія

Водна корозія також залежить від активності металу з якого зроблена конструкція, рН води, її жорсткість, забрудненість і т. д.

Біокорозія

Біокорозія проходить за рахунок продуктів життєдіяльності мікроорганізмів, які можуть виробляти CO₂, H₂S, CH₄ і т. д.

Корозія під дією блукаючих струмів.

Ця корозія виникає там де проходить електричний струм. Більш усього це під лініями великої напруги, під трамвайними коліями, трансформаторними будками і т. д.

Руйнування йде дуже швидко, коли струм постійний.

Фактори, які впливають на корозію

На корозію впливають дуже багато факторів:

- 1. Активність металу.*** Поглянемо на таблицю напруг металів (див. „Гальванічні елементи”) і стане ясно з якого металу краще зробити конструкцію: з натрію – вона у вологому повітрі вибухне, з алюмінію – легка, а треба важку, з золота – дуже дорога, давайте - з заліза і все буде добре.
- 2. Структура металу.*** Сплави з однорідною структурою більш стійкі чим з неоднорідною. Наприклад, бронза, латунь, сплави золота і срібла, золота і міді.
- 3. Механічна деформація.*** Наприклад, зігнута труба. Внутрішній шар труби стискається, зовнішній – розтягується. У цьому місці і почнеться корозія. Або давайте ударимо молотком по трубі, зробимо ум'ятину і подивимося, що буде.
- 4. Поверхність металу.*** Полірований метал хуже піддається корозії, ніж шорсткий. Наприклад, колона, яка знаходиться недалеко від столиці Індії. Вона зроблена з чистого заліза і добре відшліфована руками рабів, майже не піддається корозії.
- 5. Роль середовища.*** Грає роль середовище у якому знаходиться предмет або конструкція (кислі дощі; ґрунт лужний, кислий; клімат сухий, вологий і т.д.).

Методи захисту металів від корозії

Існують 3 метода захисту металів від корозії.

1. Неметалічний.
2. Металічний.
3. Хімічний.

Неметалічний метод - заключається у тому, що метал можна захистити фарбами, лаками, змазуванням маслами, вазеліном, покривати бітумом, емалями, гумкою (гумірування), цементом (торкретірування) і др..

Металічний метод – заключається у тому, що метал захищають металами. Для цього маємо декілька способів металічного захисту:

1. ***Гальванічний***, який заключається у тому, що у гальванічній ванні, шляхом електролізу, роблять хромування, нікелювання, сріблення, золочення.

2. ***Гаряче покриття.*** Це, коли у розплавленій метал занурюють обезжирений метал. Наприклад, оцинковане залізо, лужене залізо.

3. ***Спосіб металізації*** заключається у тому, що на холодний предмет (конструкцію) при допомозі металізатора наносять розплавленій метал (частіше всього це алюміній, цинк, нікель, мідь). Наприклад, станина мікроскопа, і т.д.

4. ***Спосіб алітірування***, який заключається у тому, що на гарячу конструкцію за допомогою металізатора наносять розплавленій метал. У цьому випадку одержуємо поверхневий сплав.

Хімічний метод захисту можна провести 3-ма способами:

1. *Оксидування (вороніння)* відбувається при допомозі кисню (нагани, пістолети, гвинтівки, ствол кулемета, пушки). При цьому розжарений метал поміщають у масло, де він поступово охолоджується.

2.. Пасивування (пасивація) проводять концентрованою азотною кислотою (HNO_3). Конструкцію поміщають в кислоту, видержують декілька годин. При цьому утворюється нітридна плівка. Можна це робити за допомогою N_2 або NH_3 під тиском.

3. *Фосфатування* з допомогою ортофосфорної кислоти H_3PO_4 . Краще робити 50% кислотою, додаючи на кожні 100 мл по 5 г сульфату цинку. Утворюється фосфідна плівка. Цей метод застосовується і сьогодні у аерозолях проти корозії.

Другі методи захисту

Катодний і анодний захист.

Це металічний захист:

Анодний коли конструкцію покриваємо більш активним металом (оцинковане залізо).

Катодний коли конструкцію покриваємо менш активним металом (луджене залізо).

Існує *протекторний спосіб* захисту. Він заключається у тому, що, через деяку відстань, до конструкції прикріплюють більш активний метал (частіше Zn або Al). Це до нафтопроводу, газопроводу водопроводу (через 50 м), кораблів, підводних човнів (1 – 2 м).

Електрозахист заключається у тому, що від випрямляча до конструкції підключаємо негативний полюс (-), а позитивний (+) заземляємо.

Захищають метал від корозії *інгібіторами* – це речовини, які зменшують корозію. До них відносяться: карбонати, фосфати і хромати.

Активатори корозії - збільшують корозію. Це - флориди, хлориди, сульфати, нітрати.

Зменшують корозію, роблячи сплави, які важко піддаються корозії.

Лекція 14. Загальна характеристика металів

План.

1. Фізичні властивості металів.
2. Одержання металів.
3. Хімічні властивості металів.
4. Значення металів для людини.

Усі елементи періодичної системи Д.І.Менделєєва умовно розділяються на дві групи: метали і неметали. Де, 75% із усіх елементів займають метали.

Метали знаходяться у головних групах, а у побічних знаходяться метали і неметали.

До металів у більшості випадків відносяться елементи, в атомах яких на зовнішньому енергетичному рівні знаходиться один, два або три валентних електрони. Це:

- усі s- елементи (за виключенням водню і гелія).
- p - елементи III A групи (за виключенням бора).
- деякі p - елементи IV A, V A, VI A, VII A груп.
- d і f - елементи.

Фізичні властивості металів

Усі метали, за винятком ртуті, при нормальних умовах, являються твердими речовинами, які мають характерний блиск, а в подрібненому стані, за винятком магнію і алюмінію мають чорний або темно-сірий колір.

У техніці метали ділять на легкі – густина яких $< 5 \text{ г/см}^3$ і важкі – густина яких $> 5 \text{ г/см}^3$.

До легких металів відносяться: **Li, Na, K, Mg, Ca, Cs, Al, Ba,**

До важких металів відносяться: **Zn, Cu, Fe, Sn, Pb, Ag, Au.**

Самий легкий – Li, густиною $< 0,53 \text{ г/см}^3$.

Самий важкий – Os $> 22,5 \text{ г/см}^3$.

Метали володіють ковкістю, електро – і теплопровідністю. Самим пластичним металом являється золото. Із нього можна виготовляти листи, товщиною 0,003 мм, витягувати проволочку тонше волосся. 1г Au – 3 км.

Найбільшою електропровідністю володіє Ag, потім Cu, Au, Al, Fe; меншою – Pb і Hg; так же розподіляється і теплопровідність.

Під час нагрівання металів їх електропровідність зменшується, а при охолодженні – зростає; біля абсолютного нуля вона прямує до нескінченності – явище надпровідності.

У вузлах кристалічних ґраток металів знаходяться позитивно заряджені іони і нейтральні атоми, а між ними – вільно рухаються електрони. З цим рухом і зв'язана висока електро – і теплопровідність.

Метали відрізняються один від одного по твердості:

Самі м'які – Na, K і In – їх можна різати ножем.

Самий твердий – Cr.

Твердість являється цінною якістю для металів, особливо при побудові різних конструкцій.

Метали діляться на тугоплавкі і легкоплавкі.

Легкоплавкі: Cs–28,5⁰; Ga–29,7⁰, K- 63,⁵⁰, Na- 97,8⁰, Sn-232⁰.

Тугоплавкі: Fe-1539⁰, Pt-1769⁰, Cr- 1875⁰, W- 3380⁰.

Самий легкоплавкий Cs-28,5⁰, – плавиться у руках.

Самий тугоплавкий – W–3380⁰С.

У промисловості метали ділять на чорні : Fe, Mn, Cr; **і кольорові** – усі останні.

А ще метали бувають:

Рідкі : L, Rb, Be, Mo, W, Zn і др..

Рідкоземельні: Sc, ітрій, лантаніди.

Благородні: Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Os.

Радіоактивні: Ra, Th, U, актиноїди.

Метали по хімічним властивостям відносяться до 3-х груп:

1. Лужні і лужноземельні. (1 і 2 групи, головні підгрупи).
2. Амфотерні.
3. Типічні метали.

По сімействам: S, p, d, f.

Одержання металів

Тільки благородні метали зустрічаються у звичайному стані. За весь період життя людства було знайдено:

Au – 112кг, Ag – 13,5 т, Cu – 420 т, Hg – ∞.

В основному метали знаходяться в природі у вигляді сполук: солей, оксидів і основ.

Найбільш розповсюджені оксиди металів : Fe₂O₃ – гематит, Fe₃O₄ – магнітний залізняк, Cu₂O – куприт, Al₂O₃ – корунд, SnO₂ – каситерит.

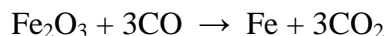
Багато в природі зустрічається і сульфідів металів: заліза, нікелю, міді, цинку, свинцю і ін.

Розповсюджені також солі металів у вигляді карбонатів, силікатів, фосфатів, сульфатів. Розчинні солі металів знаходяться у воді океанів, морів, озер, річок.

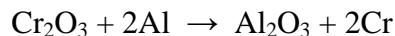
Метали входять до складу гірських порід і мінералів, які ще називаються рудами.

Руди є головним джерелом одержання металів.

1. Коли метали знаходяться у рудах у вигляді окислів, то їх одержують шляхом відновлення вуглецем або CO:

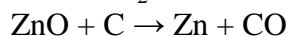
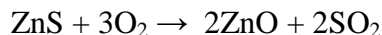


2. Можна одержати метал відновленням більш активним металом:

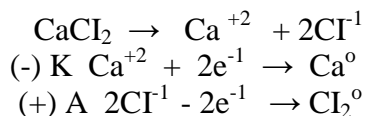


алюмотермія

3. Випалюванням сірчаних руд з послідовним відновленням окислів металів вуглецем або воднем.



4. Найчистіші метали одержують шляхом електролізу із розплаву солей.



5. За допомогою зонної плавки отримують дуже чисті метали і напівпровідники.

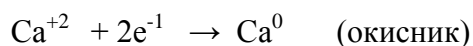
6. Сублімація. Цим методом одержують ще більш чисті метали. Їх спочатку перетворюють у газоподібний стан, а потім шляхом охолодження кристалізують.

Хімічні властивості металів

У хімічному відношенні метали характеризуються здатністю віддавати електрони і перетворюватися у позитивно заряджені іони. Тому вони завжди виступають як відновники.



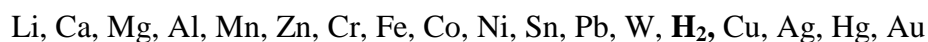
Окислювачами можуть бути тільки іони металів.



Відновні властивості металів у періодичній системі збільшуються по групах зверху вниз, а по періодам справа – наліво.

Здатність віддавати електрони у металів неоднакова. Чим легше метал віддає електрони, тим активніше і більш енергійно він взаємодіє з неметалами та іонами інших металів.

За ознакою активності всі метали розташовуються у ряді, що називається **рядом активності** або **рядом напруг**.



У ряді напруги стоїть також водень, який віддає електрони і утворює позитивно заряджений іон, тобто поводить себе як метал.

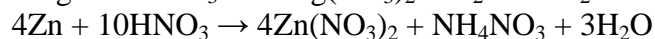
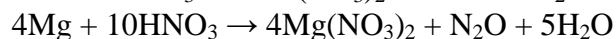
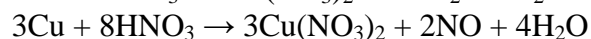
З ряду напруги можна зробити три основних висновки, щодо хімічної активності металів:

1. Чим нижча алгебраїчна величина електродного потенціалу, тим кращим відновником він являється. Тим більша його хімічна активність і навпаки.
2. Більш активний метал витісняє із солей менш активний.
3. Метали, які знаходяться в ряду активності до водню, витісняють його із кислот.

Метали, які знаходяться після водню можуть реагувати з кислотами, але не витіснятимуть його.

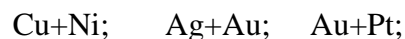
Концентрована сірчана кислота взаємодіє майже із усіма металами незалежно від їх розташування у ряді напруги, але водень при цьому не виділяється. Продукт, до якого відновлюється кислота, залежить від відновної активності металу. Наприклад, при взаємодії з міддю – відновлюється до диоксиду сірки (IV) SO_2 , з цинком – до вільної сірки, з кальцієм – до сірководню.

Специфічно взаємодіє з металами азотна кислота HNO_3 . Навіть її розведені водні розчини окислюють метали без виділення водню. Продукт відновлення нітрат-іона залежить і від концентрації азотної кислоти і від активності металу, що з нею взаємодіє.



А тепер давайте більш докладніше зупинимося на хімічних властивостях:

1. Метали можуть реагувати з металами, при високій температурі, з утворенням однорідних сплавів:



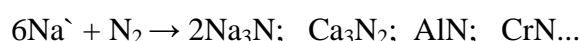
2. Метали при $> t^0$ з'єднуються з воднем утворюючи гідриди:
 $2\text{Na} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NaN}; \quad \text{CaH}_2; \quad \text{AlH}_3 \dots (\text{де H}^-);$

3. З бором, утворюючи бориди $\text{Mg}_3\text{B}_4; \text{CrB}$.

4. З вуглецем, утворюючи карбіди:

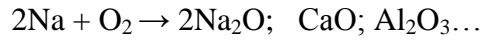


5. З азотом, утворюючи нітриди:

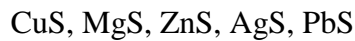


6. З фосфором – фосфіди: Na_3P_2 , Ca_3P_2 .

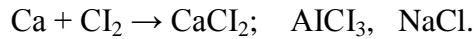
7. З киснем багато металів окислюються, утворюючи оксиди:



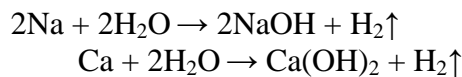
8. З сіркою – утворюючи сульфіді:



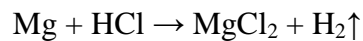
9. З галогенами утворюючи солі:



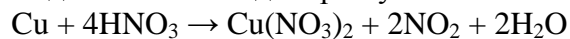
10. Активні метали реагують з водою:



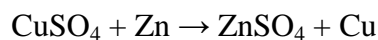
11. Метали, які знаходяться у ряду активності до водню реагують з кислотами, утворюючи водень.



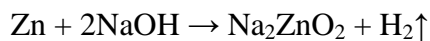
Які знаходяться після водню реагують з кислотою, але водень не отримується.



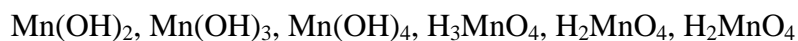
12. Метали реагують з солями де більш активний метал витискає із солі менш активний:



13. Амфотерні метали реагують з лугами:



14. Вищі оксиди малоактивних металів мають як основні так і кислотні властивості.



Те, що метали приміняються майже в кожній сфері діяльності людини – це ми дуже добре знаємо.

Лекція 15. Високомолекулярні сполуки

План.

1. Коротка характеристика і отримання полімерів.
2. Фізичні властивості.
3. Класифікація полімерів.
4. Природні високомолекулярні сполуки.
5. Штучні полімери.
6. Синтетичні полімери.
7. Елементополімери.

Характеристика і отримання полімерів

Органічні речовини – це сполуки вуглецю, атоми якого зв'язані з атомами других елементів ковалентними мало полярними зв'язками.

Молекулярна вага органічних сполук коливається в широких межах. Наприклад, молекулярна вага низькомолекулярних сполук не перевищує декілька сотень вуглецевих одиниць (в.о.). Високомолекулярні сполуки мають молекулярну вагу більше 10000 в.о. До них відносяться: білки, каучук, вуглеводи, клітковина, різні хімічні волокна і т. д.

Високомолекулярні сполуки відрізняються характерними особливостями: вони не мають визначеної температури плавлення, малорозчинні, мають високу міцність і еластичність, витягуються у нитку.

Молекули високомолекулярних речовин відрізняються від низькомолекулярних трьома особливостями:

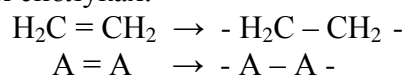
1. Великою молекулярною вагою.
2. Ланцюговою будовою.
3. Гнучкістю.

Високомолекулярні сполуки ще називаються органічними полімерами.

Полімери можна отримати двома способами:

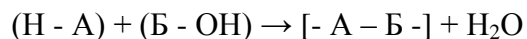
1. Спосіб полімеризації.
2. Спосіб поліконденсації.

Спосіб полімеризації заключається у тому, що розриваються подвійні або потрійні зв'язки у органічних сполуках.



Тут ми маємо однаковий склад полімерних ланцюгів.

Спосіб поліконденсації заключається у тому, що при утворенні полімеру йде звільнення низькомолекулярного продукту (H_2O , CO , H_2S).



При поліконденсації структурні ланцюги можуть бути різні.

Кількість ланцюгів (n) залежить від різних факторів: тиску, температури, каталізатора. Від величини ланцюгів або від їх кількості залежить властивості полімерів.

Для поліетилену: при $n = 20$ одержуємо в'язку рідину, при $n = 100$ одержуємо воскову речовину, а при $n = 1000$ отримаємо твердий продукт.

Фізичні властивості

Речовини з лінійною структурою майже завжди гнучкі, еластичні, при високій температурі розм'якшуються.

Міцність полімеру збільшується, коли в його утворенні беруть участь молекули різної довжини.

Наявність в полімері бокових ланцюгів призведе до збільшення пружності, пластичності, міцності.

На фізичні властивості полімеру діє поперечний зв'язок. При його присутності розчинність зменшується, знижується і пластичність.

Класифікація полімерів

Класифікація полімерів складна: по хімічній природі, відношенню до температури, способу отримання і т.д.

По хімічній природі, складу ланцюгів та їх конфігурації бувають такі полімери:

1. *Гомополімери* – це такі, які мають одну і ту саму хімічну природу.

При цьому вони можуть бути розгалужені (лінійні) і привиті (прищеплені), але бокові ланцюги менш ніж головні.

2. *Сополімери* – це продукти спільної полімеризації або поліконденсації мономерів різної природи.

Вони можуть бути лінійні, привиті і блок – сополімери, коли об'єднуються в ланцюги десятки тисяч блоків. При цьому можуть бути органічні і неорганічні кільця.

Велике значення мають сітчасті сополімери, вони ніби то сточуються (зшиваються) між собою поперечним зв'язком.

По відношенню до температури полімери діляться на: *термопластичні* і *терморективні*.

Термопластичні – це смоли або пластики, які здібні розм'якшуватися і зберігати в'язко текуче становище при високій температурі. Але при охолодженні вони твердіють.

Наприклад, плексиглас, поліетилен і ін.

Терморективні – це смоли або пластики, які при високій температурі перетворюються у в'язко текуче становище, але при охолодженні вони змінюють властивості. Наприклад, ебоніт, формальдегідна смола.

Пластмаси по своєму складу діляться на:

1. *Прості* – утворені однією смолою.

2. *Складні* – утворені декількома компонентами.

а) *зв'язуюча речовина* – основна;

б) *наповнювачі* – компоненти, які підвищують механічну стійкість (графіт, мука, тканина);

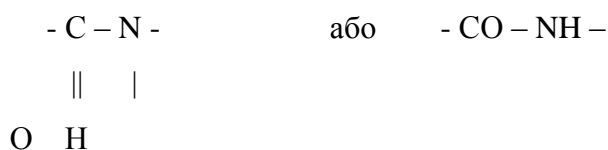
в) *пластифікатори* – добавки, які надають пластмасі еластичність, гнучкість і т.д.

г) *барвники* – забарвлюють пластмасу.

Природні високомолекулярні сполуки

До них відносяться білки, крохмаль, клітковина та каучук.

Білки – складаються із багатьох кілець зв'язаних між собою пептидним зв'язком.



Це залишки різних амінокислот зв'язаних між собою. Молекулярна вага від десятків тисяч до кілька мільйонів в.о.

Білки мають спіральну конфігурацію.

Крохмаль і клітковина - це вуглеводи природного походження. Формула $(C_6H_{10}O_5)_n$.
Відрізняються вони характером будови ланцюгів.

У крохмалю ланцюг сильно зігнутий, зв'язок – містковий.

У клітковині розташування атомів – лінійне. Крохмаль гідролізується кислотами і ферментами. Клітчата – ні.

Молекулярна вага крохмалю менш ніж клітковини.

Каучук – формула $(C_5H_8)_n$. М. В. 170 –200 тис. в.о. Макромолекули каучуку побудовані ланцюгоподібно. При вулканізації відбувається зшиття молекул каучуку сіркою і утворюється резина (гумка). Коли сірки буде більше 25–30%, каучук перетворюється в тверду речовину чорного кольору – ебоніт. Із ебоніту роблять радіоприлади, медичний інструмент і другі прилади.

Штучні високомолекулярні речовини

Їх одержують шляхом хімічної переробки природних високомолекулярних речовин.

Наприклад, *ацетицелюлоза* – складний ефір целюлози і оцтової кислоти $[C_6H_7O_2(-O-CH_2CO)_3]_n$. Це негорючий матеріал, який широко використовується для виготовлення кіноплівки, ацетатного шовку і пластмас.

Нітроклітчатка, тринітроклітчатка $[C_6H_7O_2(-ONO_2)_3]_n$ – піроксилін. Це – ефір целюлози і азотної кислоти. Застосовується як вибухова речовина. Одержують бездимний порох.

Нітроклітчатка разом з камфорою утворюють целулоїд, з якого одержують кіноплівки, іграшки, скло “триплекс”.

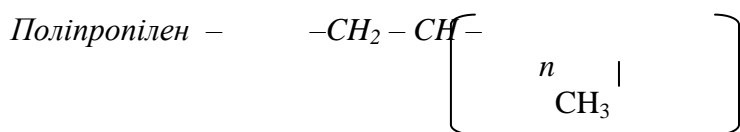
Віскоза – одержують із целюлози і сірки. Із неї роблять целюфан, віскозний шовк і т. д.

Синтетичні високомолекулярні речовини

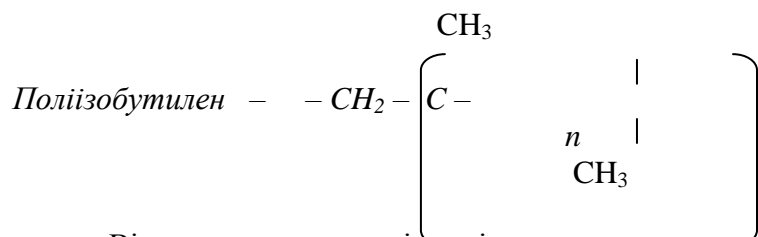
Синтетичну речовину отримують шляхом полімеризації або поліконденсації. Вони ще називаються смолами, які використовуються у народному господарстві.

Наприклад, *поліетилен* – $(CH_2 - CH_2 -)_n$. М.В. 60–300 тис. або до 3 млн. в.о. Він має високі електроізоляційні властивості, стійкий до лугів і кислот. При $110^{\circ}C$ розм'якшується, при $-20^{\circ}C$ – стає крихким. Розчиняється у бензолі, толуолі, ксилолі, чотирьох хлористому вуглецю і осідає при охолодженні у вигляді порошку.

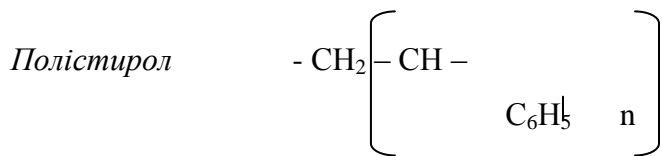
Використовується в електротехніці, медицині, хімічній промисловості і т. д.



Легкий полімер М.в. 150 тис. в.о. міцний, розм'якшується при $160 - 165^{\circ}C$. Добре формується. Використовується як ізоляційний матеріал, для виготовлення деталей, телефонів, телевізорів.

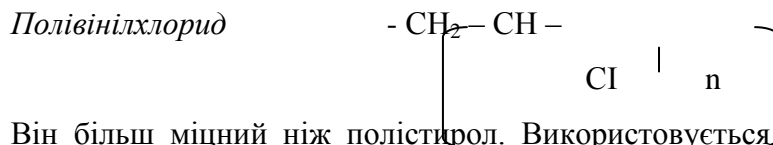


Він перевищує поліпропілен по еластичності і розчинності. Застосовується для одержання бутилкаучуку, ізоляційних стрічок, клейких матеріалів і т.д.



М.в. 3-900 тис. в.о.

Безкольорова маса, фарбується у різний колір. Хімічно стійкий. Застосовується для виготовлення різних деталей, акумуляторних банок і т.д.



Він більш міцний ніж полістирол. Використовується для виготовлення гальванічних ванн, клеюнок, плащів, сумок і т.д. Недостача – швидко “старіє”.

Фторопласт – 4 (тефлон) $[- \text{CF}_2 - \text{CF}_2 -]_n$

Ця речовина нагадує парафін.

М.в. 142-534 тис. в.о.

Тефлон перевершує навіть благородні метали по стійкості до кислот, лугів, він не розчинюється навіть у “царській горілці”. Предмети із нього мають велику твердість, стійки до стирання. Із нього виготовляють підшипники. Розм’якшується при 250⁰С. Добрий ізолятор.

Плексиглас – це тверда, прозора смола, легко підлягає механічній обробці. Розчиняється у дихлоретані. Із нього виробляють скло, шкатулки, вази і т.д.

Фенолформальдегідні смоли.

Текстоліт – тканина просочена смолою.

Гетинакс – папір просочений смолою.

Епоксидні смоли застосовуються як добрі клеї, для виготовлення плитки і т.д.

Синтетичні волокна.

Капрон – застосовується для виготовлення канатів, штучного каракулю і т.д.

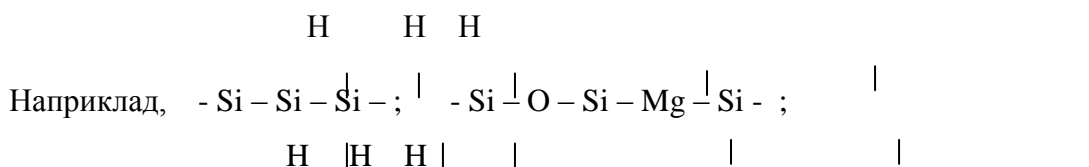
Анід – йде на виготовлення кордних тканин, для авіа – і автопокришок.

Пінопласт – застосовується як добрий ізолятор і утеплювач.

Елементополімери

В їх основі знаходяться атоми вуглецю. В залежності від складання ланцюгів неорганічні елементополімери діляться:

1. *Гомоланцюгові* – побудовані із атомів одного елемента.
2. *Гетероланцюгові* – із різних атомів



Кремній проявляє схильність до утворення гетеро ланцюгових полімерів із сітчастою структурою. Наприклад, кварц, силікатне скло.

Елементополімери відрізняються від органічних великою міцністю і твердістю.

Застосовуються як напівпровідники, у якості каталізатора, мінеральних волокон, для захисту металів від корозії і т.д.

Основні питання з хімії на які дають відповідь лекції

Тема: Будова атома. Періодичний закон і періодична система елементів Д. І Менделєєва.

1. Назвіть склад атома. Дайте характеристику елементарним частинам: протон, нейтрон, електрон.
2. Теорія Планка. Математичний вираз величини енергії кванта.
3. Постулати Бора.
4. Дайте характеристику 4-х квантових чисел (n, l, m, s).
5. В чому суть принципу Паулі? Правило Хунта і Клечківського.
6. Написання електронних формул.
7. Як читається Періодичний закон. Дайте йому сучасне тлумачення.
8. Що виражає періодична система: періоди, групи, підгрупи. Порядковий номер елемента.

Тема: Хімічний зв'язок і будова молекул

1. Основні типи хімічного зв'язку.
2. Основні положення метода валентного зв'язку (ВЗ) і молекулярних орбіталей (МО).
3. Що називається ковалентним зв'язком? Енергія зв'язку.
4. Що таке електронегативність. Енергія іонізації і спорідненості до електрону.
5. Ковалентний полярний і неполярний зв'язки.
6. Гібридизація зв'язку, що це таке? Коли відбувається?
7. Іонний зв'язок. Як його можна тлумачити з точки зору електронегативності елементів.
8. Донорно – акцепторний зв'язок. Як він утворюється?
9. Водневий зв'язок. Яким він буває.

Тема: Хімічна термодинаміка.

1. Що вивчає термодинаміка?
2. Які процеси в хімії називаються ізобарними та ізохорними?
3. Що називається екзотермічними і ендотермічними реакціями?
4. Дайте визначення поняттям: тепловий ефект хімічної реакції, ентальпія, ентропія, До чого вони прагнуть?
5. Сформулюйте закон Лавуазьє – Лапласа?
6. Сформулюйте закон Гесса. Наслідок з нього.
7. Ізобарно – ізотонічний потенціал. Енергія Гіббса. Напрямок хімічних реакцій.

Тема: Хімічна кінетика та рівновага.

1. Що вивчає хімічна кінетика?
2. В чому вимірюється швидкість хімічних реакцій?
3. Які фактори впливають на швидкість реакції.
4. Сформулюйте закон діючих мас. Його математичне вираження.
5. Як читається закон Ван – Гоффа. Наслідок із закону.
6. Що називається каталізаторами. Гомогенний та гетерогенний каталіз. Позитивний і негативний каталіз.
7. Сформулюйте принцип Ле – Шательє.
8. Куди зміщується рівновага при збільшенні концентрації, температури і тиску.
9. Ланцюгові реакції.

Тема: Загальна характеристика розчинів.

1. Що називається розчинами?

2. Класифікація розчинів.
3. Теорія Д. І. Менделєєва и Арреніуса.
4. Що називається концентрацією?
5. Способи вираження концентрації розчинів.

Тема. Розчини неелектролітів

1. Процес розчинення. Енергія процесу.
2. Розчинність твердих речовин, рідин і газів. Закон Генрі та Дальтона.
3. Осмос. Осмотичний тиск. Закон Вант – Гоффа.
4. Кипіння. Тиск насиченого пара. 1 закон Рауля.
5. Температура кипіння (ебуліоскопія), температура замерзання (кріоскопія). 2 і 3 закони Рауля.
11. Приготування антифризів.

Тема: Розчини електролітів Електролітична дисоціація

- 1.Що називається електролітами і неелектролітами?
- 2.Що називається електролітичною дисоціацією.
3. Ступінь дисоціації. Константа дисоціації. Їх математичне визначення.
4. Фактори, які впливають на ступінь дисоціації.
5. Сильні і слабкі електроліти.
6. Дисоціація кислот, основ і солей.
7. Яка залежність між ступенем дисоціації, числом іонів, на які розпався електроліт і коефіцієнтом Ван – Гоффа (i).
8. Дисоціація води.
9. Гідроліз солей.

Тема. Окисно – відновні реакції

1. Що називається окисно – відновними реакціями?
2. Що таке відновлювач, окислювач. Процес окислення і відновлення.
3. Важливіші відновлювачі і окислювачі.
4. Ступінь окислення. Чим вона відрізняється від валентності?.
5. Як визначити ступінь окислення?
6. Складання окисно – відновних реакцій методом електронного балансу і іонно – електронним методом.
7. Які реакції відносяться до самоокислення- самовідновлення, внутрішньо молекулярне окислення і відновлення, міжмолекулярне окислення і відновлення.

Тема: Ряд напруг металів. Гальванічні елементи.

1. Чи зарядиться метал у воді, або у вакуумі?
2. Як виникає подвійний електродний шар?
3. Що називається електродним потенціалом?
4. Що таке рівноважний потенціал?
5. Чи можна змінити потенціал металу, змінюючи концентрацію розчину?
6. Чи можна виміряти абсолютне значення електродного потенціалу?
7. По якій формулі визначають електродний потенціал.
8. Що називається стандартним (нормальним) електродним потенціалом?
9. Як обладнаний нормальний водневий електрод. Чому дорівнює його електродний потенціал?
10. На що вказує ряд напруг металів, відносно їх хімічних властивостей?
11. Що називається гальванічним елементом?

12. Робота гальванічного елемента. Коли він перестає робити?
13. Що називається електричним струмом?
14. Як розраховують ЕРС (електрорушійна сила) гальванічного елемента?
15. Чи можна зробити гальванічний елемент з одного і того ж металу?
16. Що таке концентраційний гальванічний елемент?
17. Схематична запис гальванічного елемента.
18. Що таке поляризація електрода. Коли вона відбувається?
19. Атомні батареї.
20. Сонячні батареї.

Тема: Електроліз

1. Що називається електролізом?
2. Що таке „катіони” і „аніони”?
3. Електроліз розплавів.
4. Електроліз розчинів.
5. Чому із розчинів при електролізі не виділяються метали, які знаходяться в ряду напруг до алюмінію, включно?
6. Чому із розчинів при електролізі не виділяються залишки кисневмісних кислот?
7. Закони Фарадея. Вихід по струму.
8. Що таке потенціал розкладення?
9. Що таке перенапряга?
10. Явище хімічної і електрохімічної поляризації електродів.
11. Що таке гальванопластика і гальваностегія?

Тема: Акумулятори

1. Які прилади називаються акумуляторами?
2. Будова свинцевого акумулятора.
3. Що таке сухозаряджений акумулятор?
4. Будова залізо – нікелевого акумулятора.
5. Напишіть рівняння хімічних реакцій, які мають місце під час зарядження та розрядження свинцевого та залізо – нікелевого акумуляторів.
6. Яким струмом заряджають акумулятор?
7. Якою величиною струму заряджають акумулятор?
8. Як визначити, що акумулятор заряджений, або розряджений?
9. До якої величини напруги ведуть розрядження акумулятора?
10. У що перетворюються катодні і анодні пластини при зарядженні свинцевого та залізо – нікелевого акумуляторів?
11. Що таке „кипіння” акумулятора. Коли воно відбувається?
12. Що таке сульфатація пластин. Коли вона відбувається?
13. Чому у свинцевому акумуляторі негативних пластин на одну більше, чим негативних?
14. Від чого залежить ємність акумулятора?
15. Як визначити ємність акумулятора?
16. Що краще акумулятор „перезарядити”, чи недозарядити?
17. Як змінюється щільність електроліту при зарядці і розрядці акумулятора.
18. Яка щільність електроліту на півдні України?
19. Як краще підзаряджати акумулятор струмом малої величини, чи великим струмом?
20. Які переваги та недоліки свинцевого акумулятора у порівнянні з залізо – нікелевим?
21. Чому в електроліт залізо – нікелевого акумулятора добавляють гідроксид літія?
22. Що означає надпис на акумуляторі : 6 СТ – 55 А/ч.
23. Які домішки в акумуляторній кислоті є особливо шкідливими?
24. Якими якісними реакціями можна виявити наявність соляної і азотної кислот, іонів трьохвалентного заліза і солей важких металів.

25. Будова срібно – цинкового акумулятора.
26. Газові акумулятори.

Тема. Корозія металів та методи захисту від корозії

1. Що називається корозією?
2. Типи корозії.
3. Що таке хімічна корозія, яка вона буває?
4. Що таке електрохімічна корозія.
5. Атмосферна корозія.
6. Грунтова корозія.
7. Воднева корозія.
8. Біокорозія.
9. Корозія під дією блукаючих струмів.
10. Фактори які впливають на корозію.
11. Методи захисту металів від корозії.
12. Анодний і катодний захисти.
13. Протекторний захист.
14. Електрозахист від корозії.
15. Інгібітори та активатори корозії.

Тема: Загальні властивості металів

1. Які елементи періодичної системи можна віднести до металів?
2. Чому розподіл елементів на металеві і неметалеві слід вважати умовним?
3. Назвіть, які метали в періодичній системі відносяться до s, p, d, f сімейства?
4. Фізичні властивості металів.
5. Класифікація металів в техніці та хімії.
6. Одержання металів.
7. Хімічні властивості металів.
8. У якому вигляді найчастіше використовуються метали.
9. Назвіть сплави, які мають найбільш поширене застосування.

Тема: Високомолекулярні сполуки

1. Що називається високомолекулярними сполуками?
2. Одержання полімерів.
3. Фізичні властивості полімерів.
4. Класифікація полімерів.
5. Природні високомолекулярні сполуки.
6. Штучні полімери.
7. Синтетичні полімери.
8. Елементополімери.
9. Застосування полімерів.

Література

- Л. Г. Рейтер, О. М. Степаненко, В. П. Басов
Теоретичні розділи загальної хімії
Київ, „Каравела”, 2003 р.
- В. П. Басов, В. М. Родіонов, О. Г. Юрченко
Хімія. Навчальний посібник.
Київ, „Каравела”, 2003 р.
- А. Г. Кульман
Общая химия
Москва, „Колос”, 1979 г.
- М. К. Стругацкий, Б. П. Надеинский
Общая химия
Москва, „Высшая школа”, 1962 г.
- Н. Л. Глинка
Общая химия
Ленінград „Химия” 1979 г.
- Н. Л. Глинка
Задачи и упражнения по общей химии
Москва, 1959 г.
- Б. В. Некрасов
Основы общей химии
Москва, «Химия», 1967 г.
- А. Т. Пилипенко, В. Я. Починок и др.
Справочник по элементарной химии
Київ, „Наукова думка”, 1985 р.
- Эрден – Груз Т.
Химические источники энергии
Москва, 1974.
- Методичні вказівки кафедри 2006 р.

Зміст

Лекція 1. Будова атома.....	3
Лекція 2. Будова атома (продовження)	12
Лекція 3. Хімічний зв'язок і будова молекул.....	21
Лекція 4. Термохімія та термодинаміка	39
Лекція 5. Хімічна кінетика та рівновага	49
Лекція 6. Розчини неелектролітів	61
Лекція 7. Розчини неелектролітів (продовження)	73
Лекція 8. Розчини електролітів. Електролітична дисоціація . Дисоціація води. Гідроліз солей..	81
Лекція 9. Окисно – відновні реакції	95
Лекція 10. Електрохімія. Гальванічні елементи	107
Лекція 11. Електроліз і його застосування	120
Лекція 12. Акумулятори.....	128
Лекція 13. Корозія металів і методи захисту від корозії...	136
Лекція 14. Загальні властивості металів	145
Лекція 15. Високомолекулярні сполуки	152
Основні питання з хімії на які дають відповідь лекції.....	160
Література	167