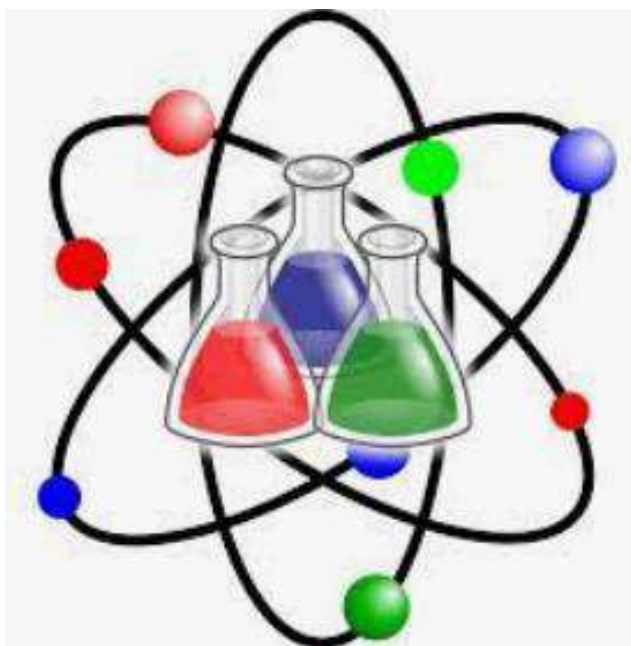


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МОРСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Кафедра «Безпека життєдіяльності, екологія та хімія»



ОСНОВИ ХІМІЇ

навчальний посібник

Одеса 2021

Навчальний посібник розроблено викладачами кафедри «Безпека життєдіяльності, екологія та хімія» Одеського національного морського університету доцентами Шестаковою Мариною Володимирівною та Івановою Роксаною Юріївною у відповідності до навчальної програми дисципліни «Хімія».

Навчальний посібник схвалено Вченою Радою ОНМУ від 28 квітня 2021 року (протокол № 9).

Рецензенти:

- доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ ім. І.І. Мечникова, к.х.н. Рахлицька О.М.
- доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ ім. І.І. Мечникова, д.х.н. Хома Р.Є.

У навчальному посібнику «Основи хімії» викладено актуальний матеріал з дисципліни «Хімія». Розглянуті основні закони хімії та теоретичні питання будови атомів і молекул, хімічного зв'язку, хімічних властивостей основних класів неорганічних сполук, типів хімічних реакцій, фізичних і хімічних властивостей розчинів, термодинаміки та кінетики хімічних процесів, властивостей розчинів, основи електрохімії.

Навчальний посібник призначений для студентів усіх спеціальностей ОНМУ, які вивчають дисципліну «Хімія» за планами бакалаврів денної та заочної форм навчання.

З М І С Т

Вступ	4
Тема 1. Основні поняття та закони хімії.....	5
Тема 2. Основні класи неорганічних сполук	11
Тема 3. Будова атома та періодична система елементів.....	20
Тема 4. Хімічний зв'язок і будова молекул.....	35
Тема 5. Основи хімічної термодинаміки.....	52
Тема 6. Хімічна кінетика. Хімічна рівновага. Каталіз.....	86
Тема 7. Розчини.....	122
Тема 8. Комплексні сполуки.....	144
Тема 9. Окисно-відновні реакції.....	155
Тема 10. Хімічні джерела електричного струму.....	162
Тема 11. Електроліз.....	192
Література.....	201

ВСТУП.

Дисципліна «Хімія» є базовим предметом, основним завданням якого є поглиблене вивчення основних законів хімії, будови атомів і молекул, хімічного зв'язку, хімічних властивостей основних класів неорганічних сполук, типів хімічних реакцій, фізичних і хімічних властивостей розчинів, термодинаміки та кінетики хімічних процесів, властивостей розчинів, основ електрохімії.

Цей курс дозволяє студентам ознайомитись із однією з найважливіших фундаментальних дисциплін, глибше зрозуміти процеси, що відбуваються у природі та техніці, закони розвитку та руху хімічного рівня матеріального світу. Він має важливе значення для формування майбутніх фахівців як інженерів, так і дослідників. Опанування та осмислення цього курсу допоможе студентам у подальшому успішно вивчати інші фундаментальні та спеціальні дисципліни.

Навчальний посібник рекомендовано для самостійної підготовки до практичних і лабораторних занять з курсу хімії для студентів факультетів технічних спеціальностей згідно з типовою навчальною програмою з курсу «Хімія». Посібник містить стисло викладений теоретичний матеріал з курсу хімії, приклади розв'язування типових задач і складання рівнянь хімічних реакцій. У ньому розширено розділи, присвячені загальним теоретичним питанням, знання яких необхідне для розуміння сутності хімічних процесів і вміння застосувати хімічні досліди для розв'язання прикладних технічних задач.

Тема 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ.

Молекула – найдрібніша частинка даної речовини, яка володіє усіма хімічними властивостями цієї речовини.

Атом – найдрібніша частинка хімічного елемента, що зберігає його хімічні властивості.

Сучасне формулювання: **атом** – електронейтральна частинка, що складається з позитивно зарядженого ядра та негативно зарядженої електронної оболонки.

Хімічний елемент – вид атомів з однаковим зарядом ядра.

Проста речовина – речовина, утворена атомами одного елемента.

Складна речовина або хімічна сполука – речовина, утворена атомами різних елементів.

Атомна одиниця маси (а.о.м.) являє собою 1/12 частину атомної маси атома карбону ^{12}C .

Відносна атомна маса елемента (A_r) – маса одного атома елемента, виражена в атомних одиницях маси.

Відносна атомна маса елемента показує у скільки разів маса атома даного елемента більше 1/12 частини маси атома карбону ^{12}C .

Відносна молекулярна маса речовини (M_r) – величина, що дорівнює відношенню середньої маси молекули природної речовини до 1/12 частини маси атома карбону ^{12}C .

Відносна молекулярна маса речовини чисельно дорівнює сумі відносних атомних мас, що входять до складу молекули даної речовини. Відносна молекулярна маса показує у скільки разів маса молекули даної речовини більше 1/12 частини маси атома карбону ^{12}C .

Моль – це кількість речовини, що містить стільки структурних одиниць (молекул, атомів, іонів, електронів, тощо), скільки атомів міститься в 0,012 кг ізотопу карбону ^{12}C .

Число частинок у молі будь-якої речовини однакове і становить $6,02 \cdot 10^{23}$. Це число називається сталою Авогадро (N_A).

Молярна маса (M) – маса речовини, взятої у кількості 1 моль. Вона дорівнює відношенню маси речовини (m) до кількості речовини (ν):

$$M = m / \nu.$$

Розмірність молярної маси: кг/моль, г/моль. У загальному випадку молярна маса речовини виражається у г/моль та чисельно дорівнює її відносній молекулярній масі.

Закон збереження маси речовини.

Маса речовин, що вступають до хімічної реакції дорівнює масі речовин, що утворюються внаслідок цієї хімічної реакції. Закон було вперше сформульовано у 1748 році М.В. Ломоносовим.

Закон сталості складу речовин.

Будь-яка чиста речовина незалежно від способу її одержання завжди має сталий якісний та кількісний склад. Закон було відкрито у 1808 році Ж.Л. Прустом.

Розвиток хімії показав, що поряд із речовинами сталого складу, існують і речовини зі змінним складом. Перші названо долтонідами (на честь відомого англійського хіміка Дж.Долтона), а другі – бертолідами (на честь французького хіміка К.Л.Бертоле). Склад долтонідів виражається простими хімічними формулами з цілочисельними

стехіометричними індексами, наприклад: H_2O , BCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Склад бертолідів змінюється й у них нецілочисельні (дробні) стехіометричні індекси, Так, наприклад, оксид титану (II) має склад від $\text{TiO}_{0,7}$ до $\text{TiO}_{1,3}$. У зв'язку з цим у сучасне формулювання закону слід внести уточнення: склад сполук із молекулярною будовою є сталим і не залежить від способу їх одержання. Склад сполук із не молекулярною будовою (атомною, йонною, металевою кристалічними решітками) залежить від умов одержання.

Закон кратних відношень.

Якщо два елементи утворюють між собою кілька сполук, то масові кількості одного елемента, що сполучаються з однією й тією ж масовою кількістю іншого елемента, відносяться між собою, як невеликі цілі числа.

Еквівалент елемента. Закон еквівалентів.

Еквівалент складної речовини.

Хімічним еквівалентом елемента називається така його кількість, яка сполучається з 1 молем атомів водню чи заміщує таку ж кількість атомів гідрогену у хімічних реакціях. Величина еквіваленту виражається в молях.

Еквівалентна маса – маса одного еквіваленту елемента (речовини); одиниця вимірювання еквівалентної маси – г/моль (кг/моль).

Обчислити еквівалентну масу елемента у сполуці можна визначити з наступного співвідношення:

$$E = A/\nu,$$

де A – молярна маса елемента, v – його валентність у сполуці.

Так еквівалентна маса кисню (в оксидах) дорівнює:

$$E(\text{O}) = 16/2 = 8 \text{ г/моль.}$$

Закон еквівалентів.

Речовини взаємодіють між собою у кількостях пропорційних їхнім хімічним еквівалентам:

$$m_1/m_2 = E_1/E_2.$$

де m_1 та m_2 – маси взаємодіючих речовин (г), E_1 та E_2 – їхні еквівалентні маси (г/моль).

Еквівалентний об'єм (V_E) – об'єм, який займає за нормальних умов еквівалент речовини. Наприклад еквівалентний об'єм кисню дорівнює 5,6 л, а еквівалентний об'єм водню – 11,2 л. У тому випадку, якщо одна з речовин газ, математичний запис закону еквівалентів виглядає наступним чином:

$$m/V = E/V_E.$$

Еквівалентом складної речовини є така її кількість, яка у даній реакції взаємодіє з одним еквівалентом водню чи одним еквівалентом іншої речовини. *Еквівалентною масою кислоти* є її молярна маса поділена на її ж основність (точніше, кількість заміщених катіонів водню у тій чи іншій реакції). *Еквівалентною масою основи* є молярна маса поділена на її кислотність (точніше, кількість аніонів гідроксилу, заміщених на кислотні залишки у тій чи іншій реакції). *Еквівалентною масою солі* дорівнює молярній масі, поділеній на сумарний заряд позитивних або негативних іонів формульної одиниці цієї солі.

Газові закони.

Закон об'ємних відношень Гей-Люсака.

Об'єми газів, що вступають до реакції відносяться один до іншого, а також до об'ємів одержуваних газоподібних продуктів як невеликі цілі числа. Наприклад: 1 л хлору сполучається з одним літром гідрогену, у підсумку чого утворюється 2 л хлорогідрогену.

Закон Авогадро.

В однакових об'ємах газів за однакових умов (температура, тиск) містяться однакові кількості молекул.

Наслідки із закону Авогадро:

1. За нормальних умов ($t^{\circ} = 0^{\circ}\text{C}$, $p = 101,3$ кПа) один моль будь-якого газу займає один і той самий об'єм, що дорівнює 22,4 л. Цей об'єм називається молярним об'ємом газу (V_M). Молярний об'єм – це відношення об'єму газоподібної речовини до кількості цієї речовини:

$$V_M = V / \nu$$

2. Відношення маси певного об'єму одного газу до маси такого ж об'єму другого газу називається відносною густиною першого газу за другим (позначається літерою D).

Враховуючи, що із закону Авогадро випливає, що

$$m_1 : m_2 = M_1 : M_2,$$

можна записати, що $D = M_1 / M_2$ або $M_1 = D M_2$.

Звичайно густини визначають за найлегшим газом – водородом (D_{H_2}). Молярна маса водороду дорівнює 2 г/моль, звідси $M = 2D_{H_2}$.

Молекулярна маса речовини у газоподібному стані дорівнює його подвоєній густині за водородом у а.о.м., а молярна маса цієї речовини стільки ж, тільки у г/моль.

Якщо відома густина за повітрям ($D_{пов.}$), то $M = 29D_{пов.}$, бо середня молярна маса повітря дорівнює 29 г/моль.

Закон Бойля-Маріота.

При сталій температурі тиск, який спричинює певна маса газу обернено пропорційний об'єму цієї маси газу:

$$p_2 V_2 = p_1 V_1 \text{ або } pV = const.$$

Закон Гей-Люсака.

При сталому тиску об'єм газу змінюється пропорційно абсолютній температурі (T):

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ або } V/T = const.$$

Об'єднаний закон Бойля-Маріота та Гей-Люсака.

$$\frac{pV}{T} = const$$

Цей закон часто використовують для приведення об'єму до нормальних умов:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0},$$

де p_0 , V_0 , T_0 – відповідно тиск, об'єм і температура за нормальних умов ($p_0 = 101325 \text{ Па}$, $T_0 = 273 \text{ К}$).

Рівняння Менделєєва-Клапейрона.

$$PV = \nu RT \quad \text{або} \quad PV = \frac{m}{M} R T,$$

де ν - число молів газу; m – маса газу, кг; p – тиск газу, Па; M – молярна маса газу, кг/моль; V – об'єм газу, м³; T – температура, К; R – універсальна газова стала ($R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$).

Правило Дюлонга та Пті.

Атомна теплоємність більшості простих речовин у твердому стані приблизно однакова для всіх елементів і дорівнює 26 кДж/(кг·К). Звідси можна визначити атомну масу невідомої простої речовини з формули:

$$C = cA,$$

де C і c – атомна та питома теплоємності; A – атомна маса.

Тема 2. ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.

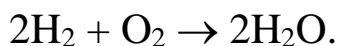
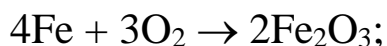
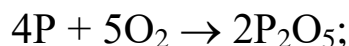
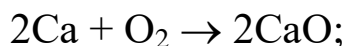
Оксиди.

Оксиди – це сполуки, молекули яких складаються з двох елементів, один із яких кисень. Загальна формула оксидів E_xO_y . Оксиди поділяють на основні: Na_2O , CaO , FeO , La_2O_3 , тощо; кислотні: CO_2 , N_2O_5 , Mn_2O_7 , тощо; амфотерні: BeO , ZnO , Al_2O_3 , VO_2 , тощо та несолетворні: N_2O , NO .

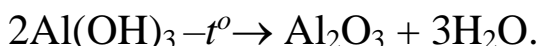
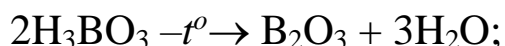
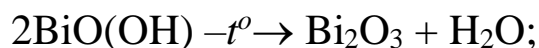
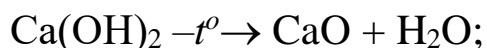
Якщо елемент, що утворює оксид, може перебувати у різних станах окисленості, то після назви оксиду латинською цифрою в дужках зазначають ступінь окислення елемента. Наприклад: CaO – оксид кальцію, Fe_2O_3 – оксид заліза (III), SnO_2 – оксид олова (IV) SO_3 – оксид сірки (VI), Mn_2O_7 – оксид мангану (VII).

Способи одержання оксидів.

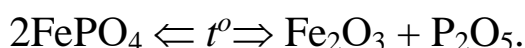
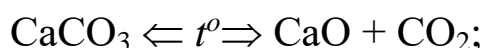
1. Взаємодія елементів з киснем:



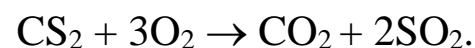
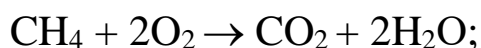
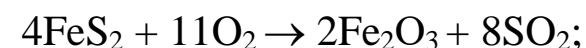
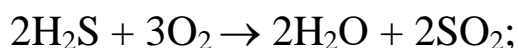
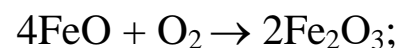
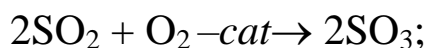
2. Розклад гідроксидів (основ, кислот і амфотерних гідроксидів):



3. Розклад солей оксигеновмісних кислот:

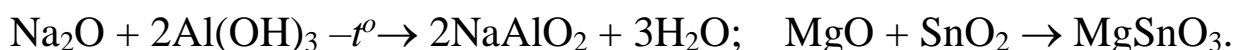
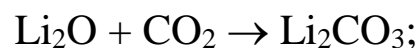
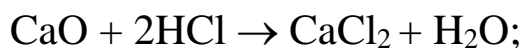


4. Окисленням деяких оксидів, кислот, солей та інших сполук:

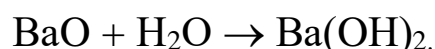
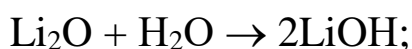


Хімічні властивості оксидів.

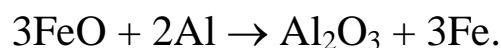
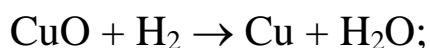
Оксиди, які взаємодіють з кислотами, кислотними оксидами, амфотерними оксидами та гідроксидами та не взаємодіють між собою називаються основними. До основних належать лише оксиди металів.



Деякі основні оксиди (як правило лужних і лужноземельних металів) взаємодіють із водою з утворенням відповідних гідроксидів:

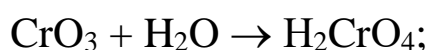
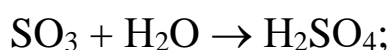
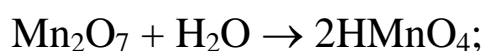
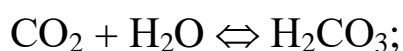


Взаємодіють із сильним відновниками:

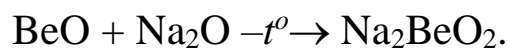
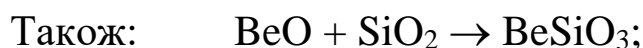
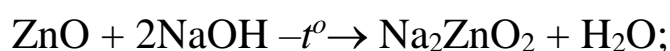


Оксиди, які взаємодіють з основами, основними оксидами, амфотерними оксидами та гідроксидами та не взаємодіють між собою називаються кислотними. До кислотних оксидів належать оксиди неметалів та металів у вищих ступенях окислення: CO_2 ; SO_2 ; SO_3 ; B_2O_3 ; N_2O_3 ; N_2O_5 ; P_2O_5 ; P_2O_3 ; SiO_2 ; Mn_2O_7 ; CrO_3 ; V_2O_5 ;

Деякі кислотні оксиди взаємодіють із водою з утворенням відповідних кислот:

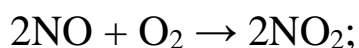


Оксиди металів, які мають подвійну природу та взаємодіють як із кислотами та кислотними оксидами так і з гідроксидами та оксидами металів, називають амфотерними оксидами: BeO , ZnO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , VO_2 .



За стандартних умов амфотерні оксиди не взаємодіють із водою.

Оксиди, які не взаємодіють із кислотами, гідроксидами металів, кислотними та основними оксидами, водою називаються несолетвірними. Для таких оксидів характерні окисно відновні реакції та реакції комплексоутворення (NO , N_2O , H_2O , CO):



Гідроксиди металів.

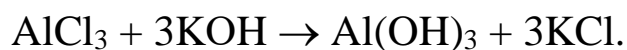
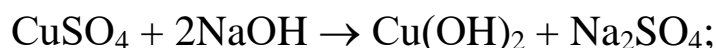
Гідроксиди металів – це складні речовини, у молекулах яких атом металу сполучено з гідроксильними групами (KOH; LiOH; TlOH; Ba(OH)₂; Cu(OH)₂; Fe(OH)₃; Ti(OH)₄; тощо). У процесі електролітичної дисоціації гідроксид металу розпадається з утворенням аніонів OH⁻ та катіонів металу:



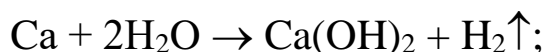
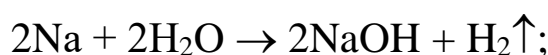
За стосовністю до води гідроксиди поділяють на добре розчинні (їх ще називають лугами): NaOH, KOH, CsOH, Ba(OH)₂; та малорозчинні: Mg(OH)₂, Fe(OH)₂, La(OH)₃, Al(OH)₃, Fe(OH)₃, Sn(OH)₄ тощо. У назвах гідроксидів металів змінної валентності валентність металу позначається латинською цифрою у дужках, наприклад Cu(OH)₂ – гідроксид міді (II).

Способи одержання гідроксидів.

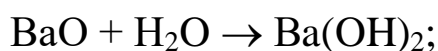
1. Взаємодія водорозчинних солей металів із лугами:



2. Взаємодія активних металів з водою:

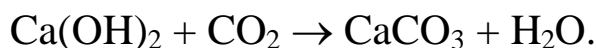
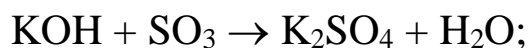
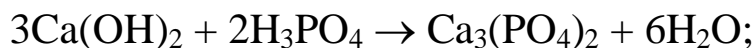
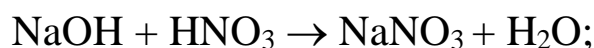


3. Взаємодія деяких оксидів металів з водою:

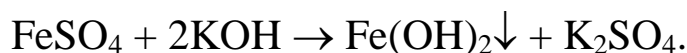
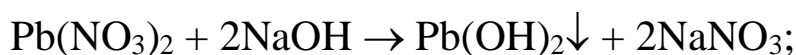


Хімічні властивості гідроксидів металів.

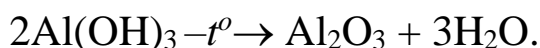
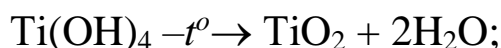
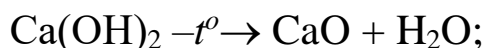
Всі гідроксиди взаємодіють з кислотами та кислотними оксидами, утворюючи сіль та воду:



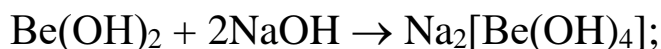
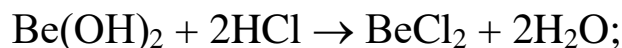
Луги взаємодіють із солями з утворенням інших гідроксидів та інших солей:



При нагріванні гідроксиди металів розпадаються на оксид і воду:



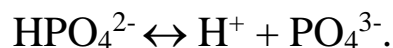
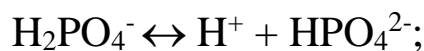
Частина гідроксидів металів реагує як із кислотами так і з лугами, проявляючи амфотерні властивості:



Кислоти.

Кислоти – це складні речовини, молекули яких у водних розчинах дисоціюють з утворенням катіонів гідрогену та аніонів кислотних залишків:

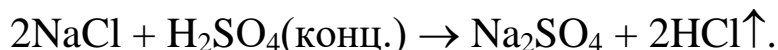
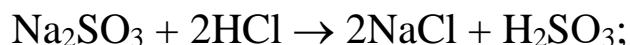
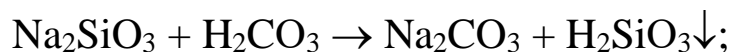




Кислоти класифікують за складом на безкисневі: HF, HCl, HI, H₂S, H₂Se, HCN, HSCN, H[AuCl₄], H₂[SiF₆], тощо та кисневмісні: H₃BO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, HMnO₄, HNO₃, HBrO₃, тощо, а також за здатністю дисоціювати у водних розчинах на сильні: HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HMnO₄, H₂[SiF₆], тощо, середньої сили: H₃PO₄, H₂SO₃, HNO₂, HF, тощо та слабкі: H₃BO₃, H₂CO₃, H₂SiO₃, H₂S, HCN, HClO, H₂MoO₄, тощо.

Способи одержання кислот.

1. Дія більш сильної, більш стійкої та менш легкої кислоти на сіль більш слабкої, менш стійкої та більш легкої кислоти:



2. Безкисневі кислоти, взаємодією неметалів з воднем:

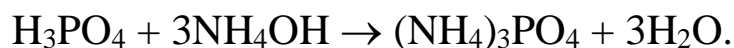
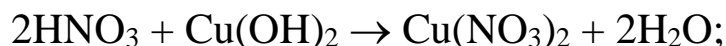
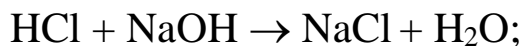


3. Кисневмісні кислоти, взаємодією кислотних оксидів із водою:

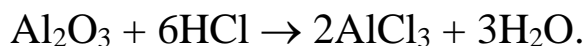
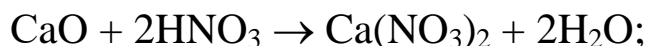


Хімічні властивості кислот.

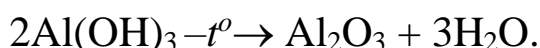
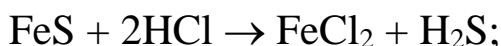
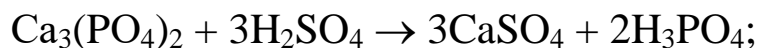
Загальною властивістю кислот є їхня взаємодія з гідроксидами металів та амонію. Ця взаємодія називається реакцією нейтралізації:



Кислоти легко реагують з оксидами металів (основними та амфотерними) також з утворенням солей і води:

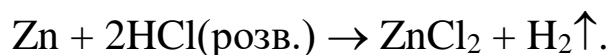
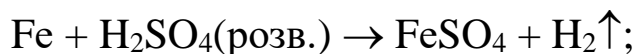


Кислоти реагують також із солями з утворенням інших солей та кислот:



З металами кислоти реагують по різному, в залежності від активності металу, хімічної природи кислоти, концентрації розчину та деяких інших чинників:

1. Розведені водорозчинні кислоти, що не мають окисних властивостей реагують із активними металами, розташованими у ряду стандартних електродних потенціалів до водню з утворенням солі та газоподібного водню:

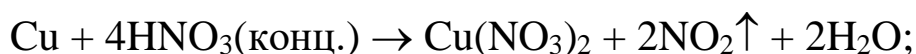
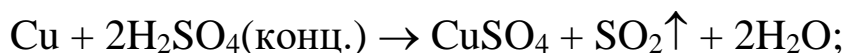


Метали, розташовані у ряду стандартних електродних потенціалів після водню (Bi, Cu, Au, Hg, тощо), не витісняють водень із кислот. Ані один із металів не витісняє водень із азотної та концентрованих сірчаної та хлорної кислот.

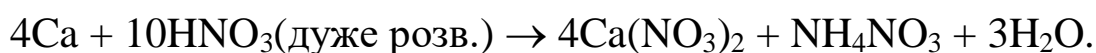
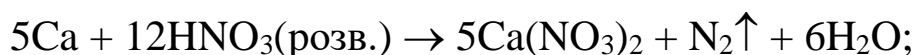
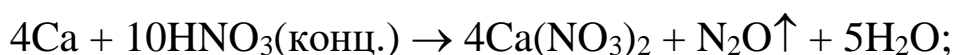
2. Водорозчинні кислоти, що проявляють сильні окисні властивості (HNO_3 , концентровані H_2SO_4 , HClO_4) взаємодіють із великою кількістю металів з утворенням солі металу, води та продукту

відновлення кислото-утворюючого елемента. Продукти відновлення у значній мірі залежать від концентрації кислоти та активності металу.

Наприклад малоактивний метал – мідь взаємодіє з цими кислотами:



А дуже активний метал – кальцій взаємодіє з азотною кислотою:



Солі.

Солі – це складні речовини, у молекулах яких катіони металів або амонію пов'язані з аніонами кислотних залишків.

Розрізняють солі:

середні – NaCl , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ;

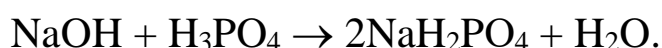
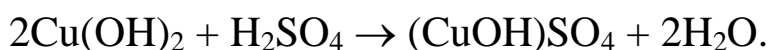
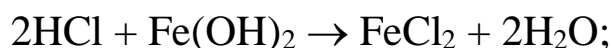
кислі (гідро-) – NaHCO_3 , CaHPO_4 , $\text{Ba}(\text{HS})_2$, тощо;

основні (гідроксо-) – $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$, $(\text{MgOH})_2\text{SO}_4$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, тощо та

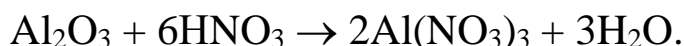
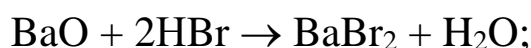
комплексні – $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, тощо.

Основні способи одержання солей.

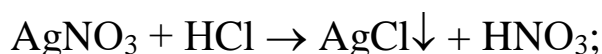
1. Взаємодія кислот з гідроксидами:



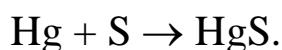
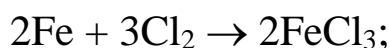
2. Взаємодія кислот з оксидами металів:



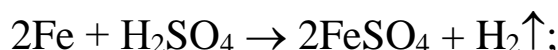
3. Взаємодія кислот із солями:



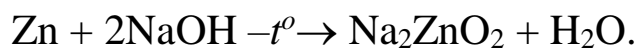
4. Взаємодія металу з неметалом – деякі солі безкисневих кислот:



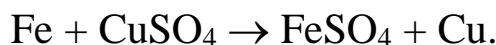
5. Взаємодія металу з кислотою:



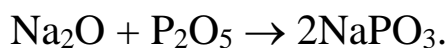
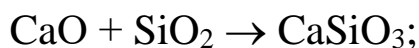
6. Взаємодія амфотерного металу з лугом:



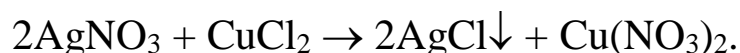
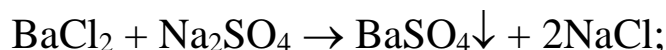
7. Взаємодія металу з розчином солі менш активного металу:



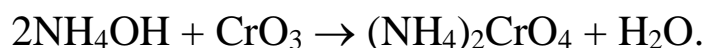
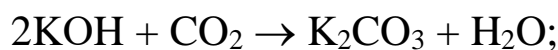
8. Взаємодія основного оксиду з кислотним:



9. Взаємодія двох розчинних солей:



10. Взаємодія гідроксиду металу (амонію) з кислотним оксидом:



Тема 3. БУДОВА АТОМА ТА ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ.

Квантова теорія світла.

У 1900 році німецький фізик М. Планк, вивчаючи природу випромінювання нагрітих тіл, висловив припущення, що енергія випромінюється та поглинається не безперервно, а дискретно, певними порціями – квантами, енергія яких пропорційна частоті коливань. Тобто перехід від одного енергетичного стану атома чи молекули до найближчого іншого супроводжується випромінюванням або поглинанням енергії у вигляді певних порцій – квантів енергії. Величину кванта енергії можна обчислити із співвідношення, яке називається рівнянням Планка:

$$E=h\nu,$$

де E – кількість енергії з частотою коливань ν ,

h – універсальна стала Планка, що дорівнює $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Постулат Планка було обґрунтовано Альбертом Айнштайном (Ейнштейном) у 1905 році. Аналізуючи явище фотоелектричного ефекту, тоб-то здатність певних елементів приводити до руху електрони під дією світла, він дійшов до висновку, що електромагнітна (промениста) енергія існує лише у формі квантів, і випромінювання є потоком неподільних матеріальних “частинок” – фотонів, енергія яких визначається за рівнянням Планка.

Корпускулярно-хвильова природа електрона.

У 20-х роках ХХ століття завдяки роботам де-Бройля, Е. Шрьодінгера, В. Гайзенберга було розроблено основи хвильової теорії

мікрочастинок та поєднано їх із теорією про корпускулярно-хвильову природу світлового випромінювання.

З рівнянь Планка $E = h\nu$ та Айнштайна $E = mc^2$ випливає, що $h\nu = mc^2$. Враховуючи, що $\nu = c/\lambda$ та швидкість руху фотона $v =$ швидкості світла c , дістанемо основне рівняння хвильової механіки – рівняння де-Бройля:

$$\lambda = h(mv).$$

З цього рівняння випливає, що частинці з масою m , яка рухається зі швидкістю v , відповідає хвиля з довжиною λ . Рівняння можна використовувати для характеристики руху не лише фотона, а й інших матеріальних мікрочастинок: електрона, нейтрона, протона та інших. Отже те, що електрони мають подвійну корпускулярно-хвильову природу й відіграють вирішальну роль у хімічних взаємодіях зумовило появу такої дисципліни як квантова хімія.

Принцип невизначеності. Електронні хмари.

У 1925 році Гайзенберг запропонував принцип невизначеності, згідно з яким не можна одночасно визначити точне місце перебування електрона у просторі та напрямок його руху або імпульсу. З цього випливає, що електрон може перебувати у будь-якій частині простору, навколо атома, однак імовірність його перебування у тій чи іншій частині цього простору неоднакова.

Рух електрона має хвильовий характер, тому квантова механіка описує цей рух за допомогою хвильової функції Ψ , яка набуває різних значень у різних точках навколоатомного простору. Квадрат хвильової функції Ψ^2 виражає ймовірність перебування електрона у певній точці

навколоатомного простору, а величина $\Psi^2 dV$ ймовірність перебування електрона в елементі об'єму dV . Як модель стану електрона в атомі у квантовій механіці прийнято уявлення про електронну хмару, густина окремих ділянок якої пропорційна ймовірності перебування там електрона.

Простір навколо ядра, у якому перебування електрона є найбільш імовірним називається орбіталлю.

Квантові числа.

Згідно з квантово-механічною теорією стан електрона в атомі характеризується значеннями чотирьох квантових чисел: n – головного; l - орбітального; m_l – магнітного; m_s – спінового.

Головне квантове число n – визначає радіус квантового рівня (середню віддаль від ядра до ділянок підвищеної електронної густини) або загальну енергію електрона на певному рівні:

$$E = -13,6/n^2 \text{ (eV)}.$$

Головне квантове число може набувати додатних цілочислових значень: 1; 2; 3... ∞ . Квантовий стан атома із найменшою енергією електрона називається основним ($n = 1$, $E_1 = -13,6$ eV). Квантовий стан атома з більшими значеннями енергії ($E_2 = -3,4$ eV, $E_3 = -1,5$ eV, ..., $E_\infty = 0$ eV). Електрон в основному стані зв'язаний із ядром найміцніше, у збудженому стані зв'язок із ядром послаблюється. Стан електрона, який характеризується певним значенням головного квантового числа називають енергетичним рівнем електрона в атомі. Для енергетичних рівнів електрона в атомі, що відповідають різним значенням n , прийнято позначення великим латинськими літерами:

<i>n</i>	1	2	3	4	5	6	7
	K	L	M	N	O	P	Q

Орбітальне квантове число l – характеризує енергію електрона на підрівні або форми електронних орбіталей. Воно також називається азимутальним квантовим числом та відповідає значенню орбітального моменту кількості руху електрона, який обчислюється за формулою:

$$M_l = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$$

Орбітальне квантове число може набувати додатних цілочислових значень від 0 до $n - 1$. Кожному значенню l відповідає певний електронний підрівень в атомі. Енергетичні підрівні позначаються маленькими латинськими літерами:

Орбітальне квантове число	0	1	2	3
Енергетичний підрівень	s	p	d	f

Можлива кількість підрівнів для кожного енергетичного рівня дорівнює номеру цього рівня, тобто величині його головного квантового числа. Так, якщо

$n = 1$	$l = 0$	підрівень	1s
$n = 2$	$l = 0; 1$	підрівні	2s 2p
$n = 3$	$l = 0; 1; 2$	підрівні	3s 3p 3d
$n = 4$	$l = 0; 1; 2; 3$	підрівні	4s 4p 4d 4f

Відповідно до квантово-механічних розрахунків s-орбіталі мають форму кулі (сферична симетрія) p-орбіталі форму гантелі d- та f-орбіталі складніші форми.

Магнітне квантове число m_l – характеризує просторове розташування електронних орбіталей відносно спрямованості магнітного поля. Магнітне поле орієнтує площину орбіталі у просторі під певними кутами, при яких проекція орбітального моменту M_x на спрямованість поля (наприклад на вісь абсцис) визначається за формулою:

$$M_x = \frac{h}{2\pi} m_l$$

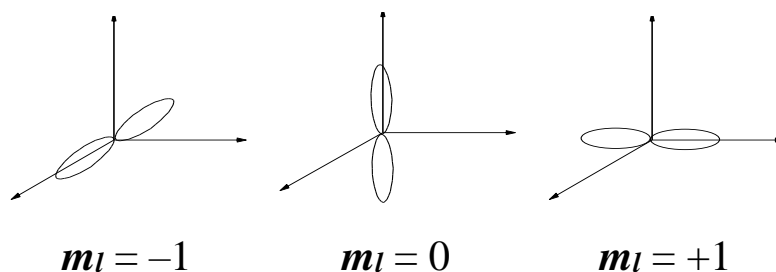
Магнітне квантове число може набувати цілочислових значень від $-l$ до $+l$.

Отже число значень магнітного квантового числа залежить від орбітального квантового числа і показує, скільки може бути орбіталей з певним значенням орбітального квантового числа.

Певному значенню l відповідає $(2l + 1)$ можливих значень магнітного квантового числа. Орбіталі з однаковою енергією називаються виродженими. Тому р-стан вироджений три рази d-стан п'ять разів, а f-стан сім разів.

l	m_l	кількість орбіталей
0	0	1 (s)
1	-1; 0; +1	3 (p_x, p_y, p_z)
2	-2; -1; 0; +1; +2	5 ($d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d(x^2 - y^2), d(z^2)$)
3	-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3	7

На відміну від кулястої s-орбіталі p-, d- та f-орбіталі у просторі мають певний напрямок. За характером орієнтації у просторі p- орбіталі позначають p_x, p_y, p_z , які витягнуті відповідно вздовж осей x, y та z .



$l = 1$

$m_l = -1$

$m_l = 0$

$m_l = +1$

Кожну орбіталь іноді зображують як енергетичну (квантову) комірку у вигляді клітинки. Для s-електронів може бути лише одна орбіталь або одна енергетична комірка, для p-електронів – 3, для d-електронів – 5 та f-електронів – 7.

Спінове квантове число m_s . На основі вивчення тонкої структури атомних спектрів встановлено, що стан електрона в атомі, крім обертання навколо ядра, яке визначається квантовими числами n , l , m_l , залежить також від власного обертального моменту електрона – спіну. Спрощено спін можна уявити як обертання електрона навколо своєї осі. Цей рух електрона характеризується спіновим квантовим числом m_s , яке може набувати лише двох значень: $+1/2$ або $-1/2$. Спін електрона зображують вертикально напрямленими стрілочками: \uparrow або \downarrow відповідно. Співнаправлені спіни електронів називаються паралельними, протилежно напрямлені спіни називаються антипаралельними. В одній квантовій комірці (чи на одній орбіталі) можуть перебувати електрони лише з протилежно напрямленими спінами.

Принцип Паулі.

Згідно з принципом Паулі, в атомі не може бути двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел.

Суть принципу Паулі полягає в тому, що одну орбіталь, яка характеризується певними значеннями n , l , m_l можуть займати не більш як два електрони з антипаралельними спінами.

Число можливих енергетичних станів електронів на певному рівні визначається квадратом головного квантового числа n^2 , а максимальне число електронів на ньому дорівнює $2n^2$ (табл. 1). Отже на:

I енергетичному рівні – 1 орбіталь – 2 електрони;

II енергетичному рівні – 4 орбіталі – 8 електронів;

III енергетичному рівні – 9 орбіталей – 18 електронів;

IV енергетичному рівні – 16 орбіталей – 32 електрони.

Розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях записується так: великою арабською цифрою позначається номер енергетичного рівня, маленькими латинськими літерами позначаються підрівні, а число електронів на підрівні – маленькою арабською цифрою у верхньому правому індексі.

Послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів у багатоелектронних атомах.

Послідовність заповнення атомних електронних орбіталей залежно від значень головного та орбітального квантових чисел дослідив радянський вчений В.М. Клечковський. Він встановив, що енергія зростає зі збільшенням суми цих двох квантових чисел, тобто величини $(n + l)$. Відповідно до цього він сформулював положення (перше правило Клечковського): при збільшенні заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей відбувається від

орбіталей із меншим значенням суми головного та орбітального квантових чисел ($n + l$) до орбіталей із більшим значенням цієї суми.

При однакових величинах суми ($n + l$) енергія електрона тим вища, чим більше значення головного квантового числа n . Тому в подібних випадках порядок заповнення електронами енергетичних комірок визначається другим правилом Клечковського: при однакових значеннях суми ($n+l$) заповнення електронних орбіталей відбувається послідовно у напрямі зростання головного квантового числа n .

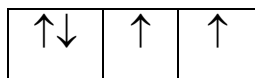
У багатоелектронних атомах заповнення електронами всіх енергетичних рівнів і підрівнів відбувається у такій послідовності: $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow (5d^1) \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow (6d^{1-2}) \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p \rightarrow 8s \dots$

Заповнення електронами еквівалентних орбіталей відбувається згідно з правилом Гунда: сумарне спінове число електронів певного підрівня повинно бути максимальним. Наприклад, якщо атом має три електрони на p -підрівні, то вони розміщуються по одному електроніві на кожній із трьох p -орбіталей. При іншому розміщенні електронів (двох на одній орбіталі, а третього на іншій, сумарне спінове число буде менше ніж у першому варіанті:

$$\begin{array}{l} \text{I} \quad \uparrow \uparrow \uparrow \quad \Sigma m_s = 1\frac{1}{2} \\ \text{II} \quad \downarrow\uparrow \uparrow \quad \Sigma m_s = \frac{1}{2} . \end{array}$$

Іншими словами електрони певного підрівня займають максимально можливу кількість еквівалентних орбіталей. При цьому на орбіталах розміщуються електрони з паралельними спінами, після чого послідовно заповнюються орбіталі електронами з антипаралельними

спінами до вже розміщених електронів підрівня. Наприклад, якщо атом елемента на р-підрівні має чотири електрони, то вони розміщуються наступним чином:

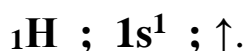


Електронні структури атомів і періодична система елементів.

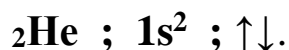
Будова електронних рівнів і підрівнів у атомах залежить від положення елемента у періодичній системі Д.Менделєєва.

У перших трьох періодах зі збільшенням заряду ядра атомів елементів відбувається заповнення електронами зовнішнього енергетичного рівня.

Так перший період складається з двох елементів. У атома водню один електрон розміщується на s-підрівні К-рівня ($n = 1$):

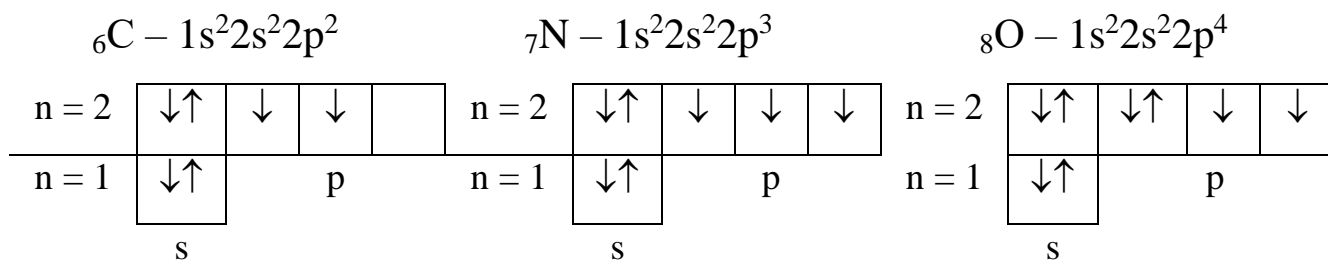


Атом гелію ($Z = 2$) має два електрони. Згідно принципу Паулі вони характеризуються антипаралельними спінами:



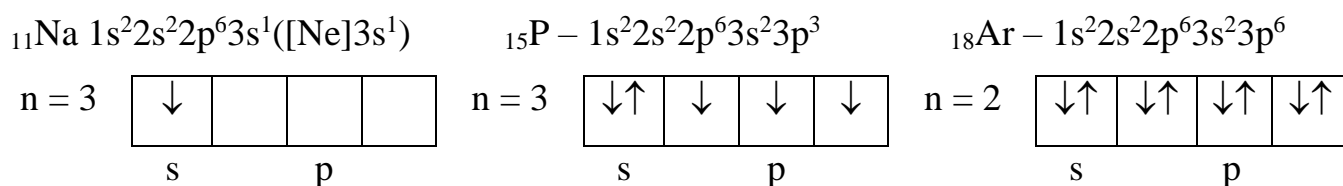
Елементи, в атомах яких заповнюються електронами s-орбіталі називаються s-елементами.

Другий та третій періоди містять по вісім елементів. В елементів другого періоду відбувається забудова L-рівня ($n = 2$). В атомах перших двох елементів Li та Be заповнюються 2s-орбіталі, а у B – Ne послідовно 2p-орбіталі. Нижче наведено електронні формули та схеми електронної будови атомів деяких елементів:



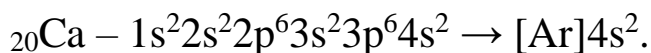
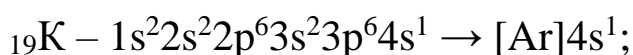
В атомі неону ($Z = 10$) закінчується забудова 2p-орбіталей, і другий енергетичний рівень заповнюється максимально можливим числом електронів, які утворюють високо симетричну структуру: ${}_{10}\text{Ne} - 1s^2 2s^2 2p^6$. Атомом неону завершується другий період системи елементів і забудова енергетичного L-рівня. Елементи, в атомах яких заповнюються електронами p-орбіталі називаються p-елементами. Отже другий період складається з двох s-елементів та шести p-елементів.

В атомів елементів третього періоду заповнюється електронами M-рівень ($n = 3$), який складається з 3s-, 3p- та 3d-орбіталей. В атомах перших двох елементів Na та Mg заповнюються електронами 3s-орбіталі, у Al – Ar – 3p-орбіталі, а 3d-орбіталі лишаються вакантними. Наводимо електронні формули та схеми будови атомів деяких елементів:

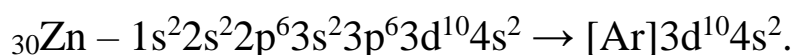
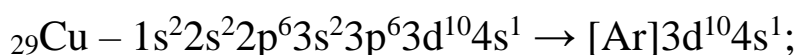
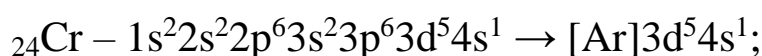
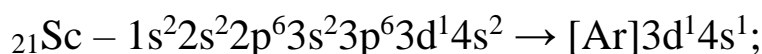


Атом аргону – останній елемент третього періоду – має повністю заповнені 3s- і 3p-орбіталі, тобто зовнішній енергетичний рівень складається з чотирьох пар спарених електронів. Отже третій період також містить два s-елементи та шість p-елементів.

У четвертому й п'ятому періодах міститься по вісімнадцять елементів В атомів елементів четвертого періоду відбувається забудова N-рівня ($n = 4$). В атомах перших двох елементів К та Са заповнюються 4s-орбіталі, вакантну 3d-орбіталь екрановано електронним шаром $3s^23p^6$. За-вдяки відштовхуванню від цього шару 19-го електрона атома К та 20-го електрона атома Са енергетично більш вигідний 4s ніж 3d-стан. Крім того, для 3d-орбіталей ($n = 3, l = 2$) сума $n + l = 5$, а для 4s ($n = 4, l = 0$) сума $n + l = 4$, тому 4s-орбіталі мають заповнюватись електронами рані-ше ніж 3d, що і спостерігається:

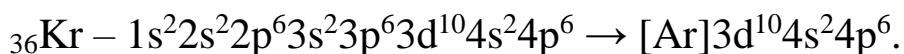


Починаючи з елемента четвертого періоду третьої групи – скандію відбувається забудова 3d-орбіталей, яка завершується в атомі міді. Наводимо приклади електронних формул атомів елементів четвертого періоду:



Елементи, в атомах яких електронами заповнюються d-орбіталі називаються d-елементами або перехідними елементами.

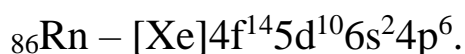
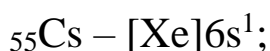
Після заповнення 3d- та 4s-орбіталей відбувається забудова 4p-орбіталей в атомів елементів Ga – Kr. Четвертий завершується інертним газом – криптоном, атом якого має всі спарені електрони:



Отже, четвертий період починається з двох s-елементів, а закінчується шістьма p-елементами, а між ними розміщено 10 d-елементів.

У п'ятому періоді заповнення енергетичних рівнів і підрівнів відбувається аналогічно четвертому періодові: в атомів двох перших елементів Rb та Sr заповнюється 5s-орбіталь, в атомів елементів Y – Cd – 4d-орбіталь, а в In – Xe – 5p-орбіталь. Отже, п'ятий період містить два s-елементи, 10 d-елементів та шість p-елементів.

Шостий період, що містить 32 елементи, починається двома s-елементами: Cs та Ba, в атомах яких заповнюється 6s-орбіталь. В атома елемента лантану починається забудова 5d-орбіталей (один електрон), а в атомів елементів Ce – Lu 4f-стан більш енергетично вигідний ніж 5d-. Тому в атомів елементів Ce – Lu відбувається забудова 4f-орбіталей. Крім лантану на 5d-орбіталах по одному електрону мають атоми гадолінію та лютецію. Після заповнення 4f-орбіталей триває заповнення 5d-орбіталей в атомів елементів Hf – Au, і цей період завершується елементами Tl – Rn, в атомах яких забудовуються 6p-орбіталі. Наводимо приклади скорочених електронних формул атомів елементів п'ятого періоду:



Елементи, в атомах яких електронами заповнюються f-орбіталі називаються f-елементами. Отже, шостий період складається з 2-х s-елементів, чотирнадцяти f-елементів, десяти d-елементів та шести p-елементів.

Сьомий період ще не завершений. Заповнення енергетичних рівнів і підрівнів відбувається аналогічно тому, як і в атомів шостого періоду. У атомів двох перших елементів Fr та Ra заповнюється 7s-орбіталь. В атома актинію один електрон розміщується на 6d-орбіталі, а в атомів елементів Th – Lr відбувається забудова 5f-орбіталей. По одному електрону на 6d-орбіталах крім актинію містять атоми торію, протактинію, урану, нептунію, плутонію, америцію, кюрію, берклію, лоуренсію.

Атомне ядро.

Атомне ядро є основою атома, що визначає індивідуальність хімічного елемента. Відповідно до сучасних уявлень атомні ядра складаються з елементарних частинок: протонів (*p*) і нейтронів (*n*), які об'єднують під загальною назвою – нуклони.

Протон – стабільна елементарна частинка, маса спокою якої дорівнює $1,673 \cdot 10^{-24}$ г, відносна атомна маса – 1,00727 а.о.м., з додатнім зарядом (+1), спіном $\frac{1}{2}$ та магнітним моментом, що дорівнює 2,79 ядерного магнетона. Нейтрон – стабільна електронейтральна елементарна частинка з масою спокою $1,675 \cdot 10^{-24}$ г, відносна атомна маса – 1,008665 а.о.м., без електричного заряду, зі спіном $\frac{1}{2}$ та магнітним моментом, що дорівнює 1,91 ядерного магнетона.

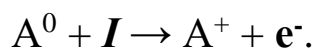
Властивості ядра зумовлені його складом – числом протонів (Z) та числом нейтронів (N), які входять до складу ядра та визначають його масове число $A=Z+N$.

Оскільки число протонів у ядрі дорівнює величині його позитивного заряду, тобто порядковому номеру елемента, число нейтронів дорівнює різниці між масовим числом і порядковим номером елемента.

Енергія йонізації, спорідненість до електрона, Електронегативність.

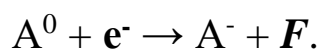
Хімічна природа елемента зумовлена здатністю його атомів приймати чи віддавати електрони. Цю здатність кількісно характеризують величини енергії йонізації (I) та спорідненості до електрона (F).

Енергія йонізації – це кількість енергії, яку необхідно затратити для відриву електрона від електронейтрального атома із перетворенням його у додатньо заряджений іон:



Енергію йонізації виражають у кДж/моль чи еВ/атом. Величина I служить металевих властивостей елементів. Чим менша величина I , тим більше металеві властивості атомів елемента. У коротких періодах зліва направо енергія йонізації збільшується, отже металеві властивості елементів послаблюються. У головних підгрупах кожної з груп періодичної системи зі збільшенням порядкового номера енергія йонізації зменшується, а металеві властивості посилюються.

Спорідненість до електрона – це кількість енергії, яка виділяється чи поглинається при приєднанні електрона до електронейтрального атома із перетворенням його у від'ємно заряджений іон:



Цю величину також виражають у кДж/моль чи еВ/атом. Спорідненість до електрона – міра неметалевих властивостей атомів елементів. Чим більша спорідненість до електрона, тим яскравіше виражено неметалеві властивості. У періодах зліва направо спорідненість до електрона збільшується – неметалеві властивості елементів посилюються. У головних підгрупах зі збільшенням порядкового номера ця величина зменшується – неметалеві властивості послаблюються.

Електронегативність (ЕН) – це здатність атомів у сполуці притягувати до себе електрони інших атомів. Чисельно електронегативність дорівнює півсумі енергій йонізації та спорідненості до електрона:

$$EN = (I + F)/2.$$

У періодах зліва направо електронегативність елементів збільшується, а у головних підгрупах зі збільшенням порядкового номера ця величина зменшується. При хімічній взаємодії й утворенні хімічних зв'язків електрони зсуваються від атома з меншою електронегативністю до атома з більшою електронегативністю.

Тема 4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК І БУДОВА МОЛЕКУЛ.

Під хімічним зв'язком треба розуміти силу, що діє між атомами та єднає їх у молекули чи кристали. Природа хімічного зв'язку є електричною. Це означає, що хімічний зв'язок виникає завдяки полям, які утворюються ядрами атомів, що беруть участь у формуванні молекул чи інших хімічних утворень.

Залежно від характеру розподілу електронної густини у речовині розрізняють такі основні типи хімічного зв'язку: ковалентний, іонний та металевий. Для переважної більшості речовин характерне сполучення різних типів зв'язку.

Основні параметри молекул.

Основними параметрами молекули є між'ядерні відстані, енергія зв'язку, валентні кути та геометрія молекул.

Між'ядерні відстані між хімічно зв'язаними атомами називають довжиною зв'язку. Наприклад довжина зв'язку Н – Н дорівнює 0,074 нм. Кут між уявними лініями, які проходять крізь ядра хімічно зв'язаних атомів, називається валентним кутом. У молекулі води він дорівнює 104,5°. Мірою міцності зв'язку між атомами в молекулі є кількість енергії, яку необхідно затратити, щоб розірвати зв'язок.

Довжина та енергія зв'язку, валентні кути, а також експериментально визначені оптичні, магнітні, електричні та інші властивості речовини безпосередньо залежать від характеру розподілу електронної густини в молекулі та зумовлюють її геометрію.

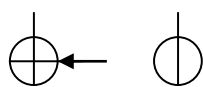
Ковалентний зв'язок.

Необхідною й достатньою умовою утворення ковалентного

зв'язку є наявність електронів із протилежними спінами атомів.

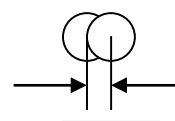
Розглянемо механізм утворення ковалентного зв'язку на прикладі молекули водню, яка утворюється з двох атомів H_a та H_b . Хімічний зв'язок між атомами може виникнути тільки у тому випадку, якщо при зближенні атомів потенціальна енергія системи буде менше потенціальної енергії окремих атомів. Розглянемо випадок коли зближуються два атоми водню, електрони яких мають антипаралельні спіни.

$$r = 0,053 \text{ нм}$$



H_a H_b

$$l = 0,074 \text{ нм}$$



H_2

Схематично зміну потенціальної енергії (E) системи у залежності від відстані між атомами (r) зображено на рис. 1.

Спочатку переважають сили притягання – потенціальна енергія зменшується. При подальшому зближенні атомів між ними виникають сили відштовхування. Мінімум енергії (енергії зв'язку) відповідає такому стану системи, коли сили притягання та відштовхування зрівноважені. Після цього сили відштовхування переважають, що призводить до різкого збільшення енергії системи (крива 1 на Рис. 1).

Значення r_0 відповідає довжині зв'язку й дорівнює для молекули гідрогена 0,074 нм; енергія зв'язку становить 4,5 еВ. Утворення молекули гідрогену супроводжується, крім зміни енергії системи, зміною густини електронних хмар. При утворенні ковалентного зв'язку відбувається перекривання електронних хмар атомів водню, тобто у

молекули гідрогену змінюється густина електронних хмар порівняно з густиною електронної хмари ізолюваного атома гідрогену.

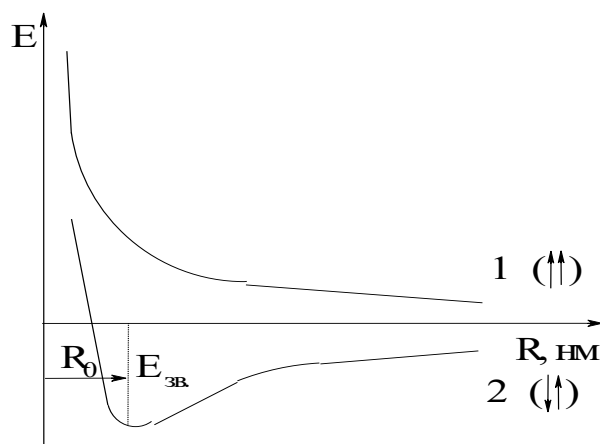


Рис.4.1. Зміна потенціальної енергії залежно від відстані між атомами.

Ковалентний зв'язок – це зв'язок, що утворюється внаслідок сполучення електронних оболонок взаємодіючих атомів.

Якщо зближуються атоми, електрони яких мають паралельні спіни, то в цьому випадку переважають сили відштовхування – потенціальна енергія зростає. Молекула не утворюється (крива 2 на рис. 1). Ковалент-ний зв'язок можна умовно позначити так:

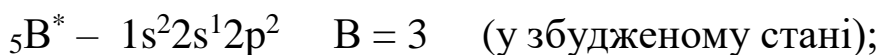
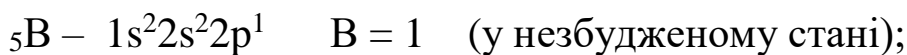
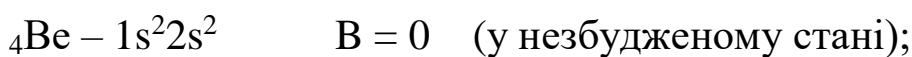


Характерні властивості ковалентного зв'язку.

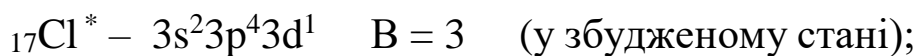
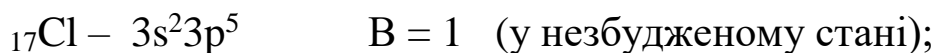
До них відносяться насиченість, напрямленість і поляризованість. Насиченість виражається в обмеженні ковалентних зв'язків, що може утворити атом даного елемента. Число ковалентних зв'язків, які

утворює атом називають ковалентністю. Валентність визначається кількістю не-збуджених електронів або утворює при своєму збудженні.

Збудження атома досягається переходом електронів з одного підрівня на інший (з вищою енергією) за рахунок зовнішнього енергетичного чинника. Розглянемо основний та збуджений стани деяких елементів другого й третього періоду періодичної системи:

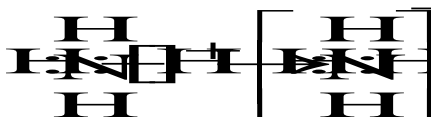


Атоми елементів третього періоду на зовнішньому енергетичному рівні мають вакантний d-підрівень на який при збудженні можуть переходити s- та p-електрони зовнішнього рівня. При цьому з'являється додаткова можливість збільшення числа неспарених електронів. Так, наприклад, атом хлору в основному стані має один неспарений електрон і при затраті енергії може бути переведений у збуджений стан, який характеризується наявністю трьох, п'яти й семи неспарених електронів:



Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку.

У багатьох випадках ковалентні зв'язки утворюються не внаслідок спарювання електронів різних атомів, а за рахунок неподіленої електронної пари, яка знаходиться на зовнішньому енергетичному рівні певного атома. Розглянемо донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку на прикладі взаємодії аміаку з катіоном водню:



У молекулі аміаку з восьми зовнішніх електронів атома шість утворюють три ковалентні зв'язки і є загальними для атомів азоту та гідрогену. Проте два електрони належать лише атомові азоту та називаються неподіленою електронною парою. Така пара електронів може брати участь в утворенні ковалентного зв'язку з іншими атомами, якщо останні мають на зовнішньому енергетичному рівні вільну орбіталь. Вільну 1s-орбіталь має наприклад іон гідрогену H^+ . Тому при взаємодії молекул аміаку з катіоном гідрогену між ними виникає ковалентний зв'язок за рахунок неподіленої електронної пари атома азоту та вільної орбіталі йона гідрогену. При цьому утворюється катіон амонію.

Такий механізм утворення ковалентного зв'язку називається донорно-акцепторним. Атом, який віддає свою неподілену електронну пару для утворення зв'язку (атом азоту), називається донором, а атом, який має вільну (вакантну) орбіталь і приймає електронну пару називається акцептором (катіон гідрогену).

Завдяки донорно-акцепторному механізмові утворення зв'язків збільшуються валентні можливості атомів. Наприклад, у молекулі NH_3 азот тривалентний, а в іоні NH_4^+ – чотиривалентний. Це означає, що валентність елемента визначається не тільки числом неспарених електронів, як зазначалося раніше, а й наявністю неподілених електронних пар чи вільних орбіталей на зовнішньому енергетичному рівні. Отже, у загальному випадку валентність (ковалентність елемента визначається числом орбіталей, які використовуються при утворенні хімічного зв'язку.

Напрявленість ковалентного зв'язку.

Відповідно до методу валентних зв'язків хімічний зв'язок між атомами зумовлюється перекриванням s-, p-, d- та f-орбіталей, які (окрім s-орбіталей) мають напрямленість у просторі. Тому й хімічні зв'язки, які утворюються за їхньою участю, мають у просторі певну напрямленість. Оскільки електронні орбіталі мають різну форму, то їхнє взаємне перекривання може здійснюватись різними способами. Залежно від способу перекривання електронних орбіталей розрізняють σ - (сигма) та π - (пі) зв'язки. Сигма-зв'язок здійснюється при перекриванні електронних орбіталей вздовж лінії, яка з'єднує два ядра атомів. Він може утворюватись за рахунок двох s-електронів, одного s- і одного p-електрона, двох p-електронів, двох d-електронів. Сигма-зв'язок характеризується однією областю перекривання електронних орбіталей, він завжди одинарний, тобто утворюється за рахунок однієї електронної пари (Рис. 2).

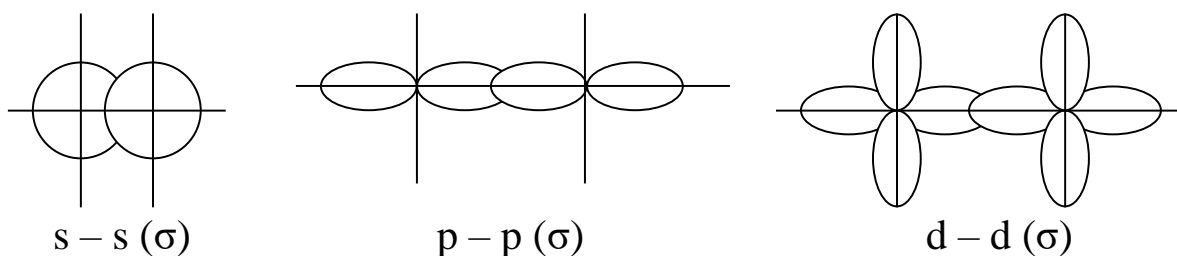


Рис. 4.2. Різновиди σ -зв'язків.

Пі-зв'язок виникає при перекриванні електронних орбіталей по обидва боки від лінії, яка з'єднує ядра атомів. Цей зв'язок може утворитись при взаємодії двох електронних орбіталей з двома областями перекривання за рахунок двох р-орбіталей чи двох d-орбіталей (Рис. 3).

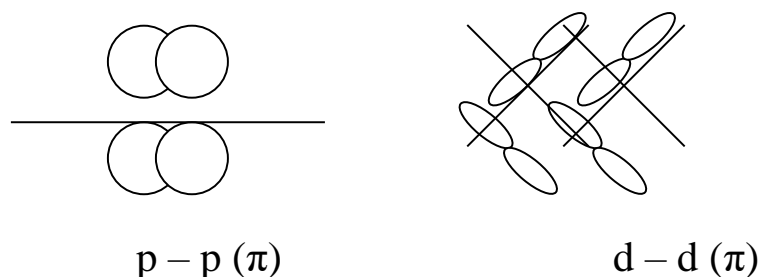


Рис. 4.3. Різновиди π -зв'язків.

Пі-зв'язки мають місце, наприклад у молекулі азоту. У молекулі азоту p_x -орбіталі утворюють один σ -зв'язок при утворенні зв'язку p_y - та p_z -орбітальями виникають π -зв'язки отже у молекулі азоту з трьох зв'язків один σ -зв'язок, а два інші – π -зв'язки. Хімічний зв'язок утворений більш ніж однією електронною парою називається кратним. Підвищення кратності зв'язку призводить до перерозподілу міжатомної електронної густини та зменшення між'ядерної відстані (довжини зв'язку). Дельта-зв'язок (Δ -зв'язок) зумовлений перекриванням усіх

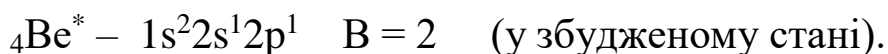
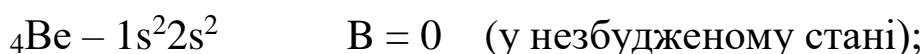
чотирьох пелюсток d-електронних орбіталей, розміщених у паралельних площинах.

Гібридизація атомних орбіталей.

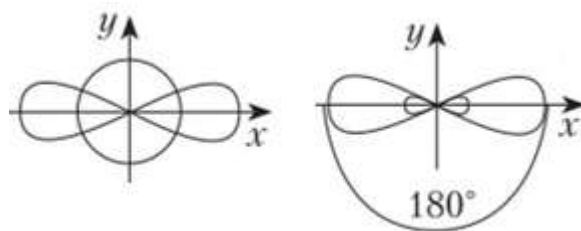
Просторова конфігурація молекул.

Дж. Слейтер і Л. Полінг пояснили, що явище гібридизації валентних орбіталей полягає в тому, що електронні орбіталі різної симетрії, які не дуже відрізняються за енергією утворюють гібридизовані електронні орбіталі, які є результатом додавання та усереднення атомних орбіталей. При гібридизації початкова форма й енергія орбіталей взаємно змінюється й утворюються нові орбіталі, але вже однакової форми й з однаковою енергією. Число гібридизованих орбіталей дорівнює числу орбіталей, які взяли участь у гібридизації. Гібридизовані орбіталі витягнуті в напрямку утворення хімічних зв'язків і тому зумовлюють ліпше перекривання електронних хмар. Внаслідок цього хімічний зв'язок, що утворюється з участю електрона гібридизованої орбіталі, міцніший ніж утворений за рахунок електронів окремих вихідних орбіталей. Тип гібридизації визначається типом і кількістю орбіталей, що беруть участь у гібридизації. Якщо гібридизовані орбіталі утворюють одна s- і одна p-орбіталь то такий стан називають sp-гібридизацією, електронні орбіталі sp-гібридизованими, а якщо участь у гібридизації беруть одна s- і три p-орбіталі то кажуть, що має місце sp^3 -гібридизація та sp^3 -гібридизовані орбіталі.

Розглянемо sp-гібридизацію на прикладі молекули $BeCl_2$:



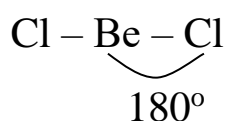
При комбінації однієї s- і однієї p-орбіталей виникають дві sp-гібридизовані орбіталі із кутом між їхніми осями, що дорівнює 180° (Рис. 4.4).



(s + p) орбіталі дві sp-орбіталі

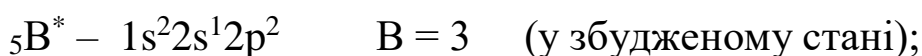
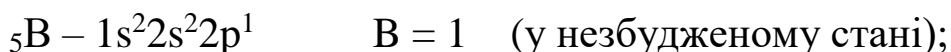
Рис. 4.4. Утворення sp-орбіталей.

Зв'язки, які утворюються за участю електронів цих орбіталей, також розташовуються під кутом у 180° . Такий тип гібридизації має місце при утворенні галогенідів елементів II групи періодичної системи: Be, Zn, Cd, Hg, атоми яких у валентному стані мають неспарені s- і p-електрони. В молекула BeCl_2 лінійна просторова конфігурація.

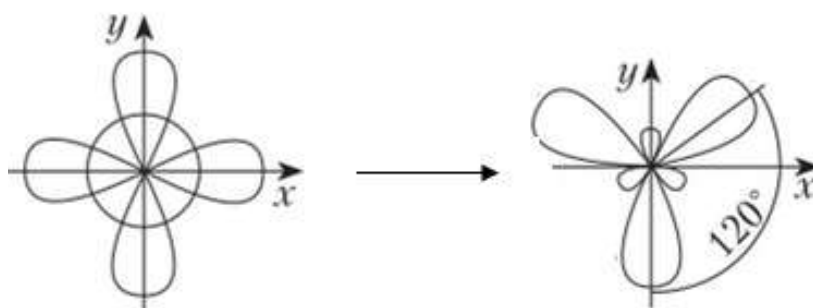


У молекулах елементів інших груп, наприкл. $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ та $\text{HC} = \text{CH}$, зв'язки утворено sp-гібридизованими орбіталями атома карбону.

sp²-гібридизація на прикладі молекули BF_3 .



Комбінація однієї s- і двох p-орбіталей призводить до утворення 3 sp²-гібридизованих орбіталей, розташованих під кутом 120° (Рис. 4.5).

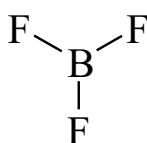


(s + p + p) орбіталі

три sp^2 -орбіталі

Рис. 4.5. Утворення sp^2 -орбіталей.

Під таким самим кутом розміщуються й зв'язки, утворені електронами цих орбіталей. Такий тип гібридизації характерний для елементів III групи періодичної системи, атоми яких у збудженому стані мають електронну будову ns^1np^2 , що утворюють гібридизовані зв'язки. Молекула BF_3 має форму плоского трикутника внаслідок sp^2 -гібридизації атома бору:



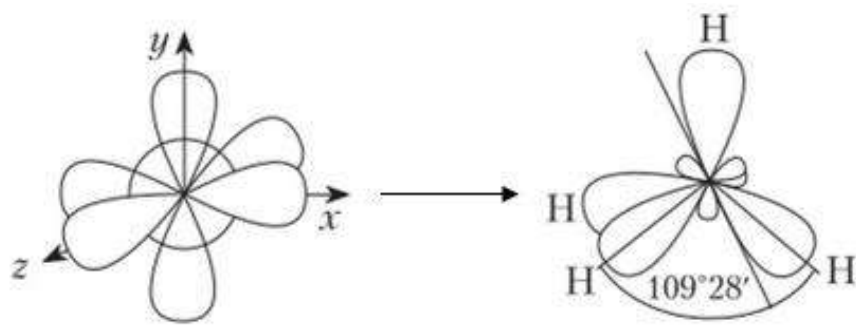
У молекулах елементів інших груп, наприкл. $O=C=O$ та $HC \equiv CH$, зв'язки утворено sp -гібридизованими орбіталями атома карбону.

sp^3 -гібридизація на прикладі молекули CH_4 .

$${}_6C - 1s^2 2s^2 2p^2 \quad V = 2 \quad (\text{у незбудженому стані});$$

$${}_6C^* - 1s^2 2s^1 2p^3 \quad V = 4 \quad (\text{у збудженому стані});$$

Комбінація чотирьох орбіталей однієї s- і трьох p-орбіталей призводить до sp^3 -гібридизації, при якій чотири гібридизовані орбіталі симетрично орієнтовані у просторі до чотирьох вершин тетраедра, тобто під кутом $109^\circ 28'$ (Рис. 4.6).

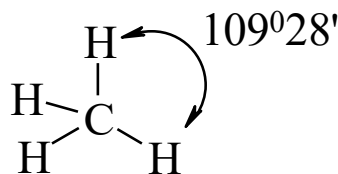


(s + p + p + p) орбіталі

чотири sp^3 -орбіталі

Рис. 4.6. Утворення sp^3 -орбіталей.

Тетраедричне розміщення зв'язків і форма тетраедра характерні для багатьох сполук чотиривалентного карбону, наприклад у молекулі CH_4 :



Метод гібридизації атомних орбіталей успішно пояснює геометричну будову великого числа молекул, але в деяких випадках теоретичні дані дещо розходяться з експериментами. Наприклад, для молекул CH_4 , NH_3 та H_2O характерне утворення sp^3 -гібридизованих зв'язків. Тому можна було б чекати, що валентні кути між зв'язками у цих молекул будуть приблизно дорівнювати 109° . Але експериментально встановлено, що валентні кути дорівнюють: $\angle HCH = 109^\circ 28'$; $\angle HNH = 107^\circ 18'$; $\angle HOH = 104^\circ 30'$; Такі відхилення у молекул NH_3 та H_2O метод валентних зв'язків пояснює наявністю неподілених електронних пар у атомів азоту та кисню, що призводить до взаємного відштовхування зв'язуючих та розслаблюючих електронних пар, які перебувають на гібридизованих орбіталях.

Полярність і поляризованість ковалентного зв'язку.

Якщо молекулу утворено з двох атомів із однаковим значенням електронегативності, то електронна пара або електронні пари зв'язків у однаковій мірі належить обом атомам, тобто електронна хмара розміщується симетрично відносно ядер атомів. Такий ковалентний зв'язок називається гомеополярним або неполярним і молекули з таким типом зв'язку є неполярними. Неполярний зв'язок виявляється у молекул H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , тощо. У молекулах, утворених з двох атомів із різними значеннями електронегативності, спільну електронну пару або електронні пари зв'язків зсунутого атома з більшою електронегативністю. Утворена при цьому електронна хмара несиметрична. Хімічний зв'язок, у якому електронну пару зсунуто до одного з атомів називається гетерополярним або полярним зв'язком, а відповідні молекули з таким типом зв'язку є полярними. У молекулах із полярним зв'язком атом із більшою електро-негативністю набуває від'ємного заряду, а з меншою – додатного. Наприклад, у молекулі хлорогідрогену HCl електронну хмару зсунуто в бік атома хлору, у зв'язку з чим середня густина від'ємного заряду біля цього атома більша, ніж біля атома гідрогену. Внаслідок цього в атомі хлору виникає деякий надлишковий від'ємний заряд (δ^-), а в атомі гідрогену такий самий за величиною, але протилежний за знаком ефективний додатний заряд (δ^+). Експериментально встановлено, що ефективний заряд на атомі гідрогену в молекулі HCl $\delta_H = + 0,17$, а на атомі хлору $\delta_{Cl} = - 0,17$ абсолютного заряду електрона.

При взаємодії двох атомів із досить різними значеннями електронегативності електронну пару може бути повністю зсунуто до більш електронегативного атома. Такий зв'язок наближається до йонного.

Отже за ступенем зсуву зв'язуючої електронної хмари зв'язок у молекулі може бути ковалентним неполярним, ковалентним полярним і йонним. Ковалентний неполярний та йонний зв'язки є граничними випадками ковалентного полярного зв'язку. Останній є найбільш загальним.

Полярні молекули є диполями, тобто системами, у яких “центри тяжіння” додатних зарядів ядер та від’ємних зарядів електронів на збігаються. Відстань між “центрами тяжіння” у молекулі називають довжиною диполя та позначають літерою l . Полярність молекули (або зв'язку) кількісно характеризується дипольним моментом (μ), який у випадку двоатомної молекули дорівнює добуткові довжини диполя на величину заряду електрона: $\mu = l \cdot e$.

В одиницях СІ дипольний момент вимірюється у кулон-метрах (Кл·м) і є величиною порядку 10^{-29} Кл · м.

У довідковій літературі дипольний момент часто наводиться у дебаях (Д): $1\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Значення дипольних моментів ковалентних молекул лежить у межах 0 – 4 Д, а йонних: 4 – 11 Д. Чим більша довжина диполя, тим більш полярною є молекула.

Під дією зовнішнього електричного поля електронна хмара у молекулі зсувається у бік одного з атомів. Зміна полярності зв'язку молекул під дією електричного поля називається поляризацією, а стан

молекули внаслідок поляризації – поляризованістю. Поляризованість молекули залежить від спрямованості електричного поля та поляризованості атомів, що утворюють зв'язки.

Під дією зовнішнього електричного поля неполярні молекули стають полярними, а полярні – ще більш полярними, тобто в молекулах створюється диполь, який називається наведеним або індукованим. На відміну від постійних диполів індуковані існують лише при дії зовнішнього електричного поля.

ІОННИЙ ЗВ'ЯЗОК.

Іонний зв'язок має місце тоді, коли електронегативність елементів різко відрізняється між собою, тобто коли взаємодіють атоми з різко відмінними хімічними властивостями.

Іонний зв'язок слід розглядати як граничний випадок полярного ковалентного зв'язку, коли пара електронів, яка утворює зв'язок, настільки зміщена до одного з атомів, що практично належить цьому атомові. Сполук лише з іонним зв'язком не існує. Однак, у випадках, коли ефективні заряди атомів у сполуках близькі до цілих одиниць, незначний ковалентний характер зв'язку не впливає на їхні властивості й тому такий хімічний зв'язок можна розглядати як іонний. Іонний зв'язок можна пояснити з позиції електростатичної теорії хімічного зв'язку, за якою хімічна взаємодія трактується як процес утворення йонів, які електростатично взаємодіють за законом Кулона:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2},$$

де F – сила тяжіння, що діє між різнойменно зарядженими йонами; q_1

та q_2 – заряди йонів; r – відстань між іонами.

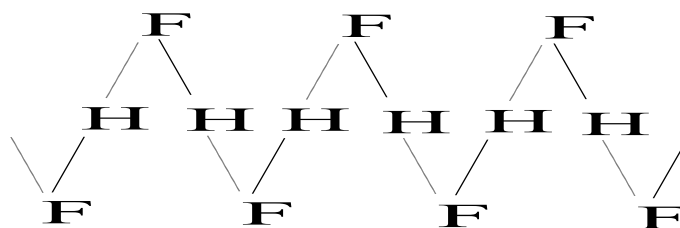
Здатність елементів утворювати прості йони зумовлено електронною будовою атомів. Цю здатність можна оцінити величинами енергій іонізації та спорідненості до електрона. Елементи з малою енергією іонізації (лужні та лужноземельні метали) легко утворюють катіони. Прості аніони найлегше утворюють р-елементи VII групи внаслідок великої спорідненості до електрона їхніх атомів. Тому сполуки простих іонів найлегше утворюються при взаємодії лужних або лужноземельних металів із галогенами. Характерною ознакою йонного зв'язку є його не насиченість і ненапрявленість у просторі. Йони можна розглядати як заряджені кульки, силові воля яких рівномірно розподіляються в усіх напрямках у просторі. Так, наприклад, у сполуці NaCl іони натрію можуть взаємодіяти з іонами хлору в будь-якому напрямку, притягуючи певне їх число. Так само і йони хлору можуть взаємодіяти з іонами натрію. Внаслідок ненапрявленості та не насиченості йонного зв'язку енергетично найвигідніше, коли кожен іон оточено максимальним числом іонів протилежного знаку. Інакше кажучи, сполучення між окремими йонами не завершується утворенням певних простих молекул, а зумовлює виникнення великих агрегатів – іонних кристалів, що складаються з великого числа йонів. Число, що показує, скільки протилежно заряджених іонів оточує певний іон у кристалі називається координаційним числом іона. Кількість однаково заряджених іонів, здатних приєднуватись до протилежно зарядженого йона, залежить від розмірів іонів і не залежить від електронної будови атомів

взаємодіючих елементів. Так, при співвідношенні йонних радіусів у межах 0,41 – 0,73 спостерігається октаедрична координація йонів, а при співвідношенні 0,73 – 1,37 – кубічна координація.

ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК.

Водневий зв'язок пояснюється здатністю атома водню сполученого з атомом сильно електронегативного елемента (F, O, N, у меншій мірі Cl та S), утворювати ще один хімічний зв'язок із електронегативним елементом. Утворення водневого зв'язку зумовлене дуже малим розміром досить поляризованого атома водню у сполученні. При утворенні полярного ковалентного зв'язку між атомами водню та атомами з високою електронегативністю електронна хмара атома водню сильно зсувається до атома електронегативного елемента. У підсумку атом електронегативного елемента набуває значного ефективного від'ємного заряду, а ядро атома водню (протон) майже втрачає електронну хмару. Між протоном водню та від'ємно зарядженим атомом ковалентно-полярної молекули виникає електростатична взаємодія, яка й зумовлює утворення водневого зв'язку. Окрім того, виникнення водневого зв'язку зумовлює також донорно-акцепторна взаємодія, оскільки атом водню має вакантну орбіталь, а атом електронегативного елемента – неподілену електронну пару (чи пари). У графічних формулах водневий зв'язок позначається трьома крапками.

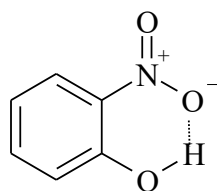
У твердому, рідкому і навіть газоподібному станах молекули фтороводню асоційовані у зигзагоподібні ланцюги:



що зумовлено водневими зв'язками. Кут між зв'язками $\angle \text{HFN}$ дорівнює 134° . Як показує визначення густини пари, навіть при температурі, близькій до точки кипіння, середній склад фтороводню приблизно відповідає формулі $(\text{HF})_4$. Асоціація молекул спричинює аномально високі температури плавлення й кипіння фтороводню порівняно з водневими сполуками інших елементів головної підгрупи сьомої групи. Енергія водневого зв'язку становить $8 - 40$ кДж/моль і за міцністю дещо перевищує енергію вандерваальсової взаємодії, проте набагато менша за енергію ковалентного зв'язку.

Енергія водневого зв'язку зменшується зі збільшенням температури. Водневий зв'язок відіграє важливу роль при асоціації молекул, кристалізації, розчиненні, утворенні кристалогідратів, електролітичній дисоціації, у хімії органічних сполук, особливо вуглеводів, білків, нуклеїнових кислот.

Водневий зв'язок може виникати не лише між атомами різних молекул, а й між атомами однієї молекули, що особливо характерно для органічних речовин. Одним із типових прикладів може служити внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок у молекулі орто-нітрофенолу:



Тема 5. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ.

У попередніх темах курсу було висвітлено закономірності будови атомів і молекул, утворення молекул із атомів і йонів, побіжно схарактеризовано міжмолекулярні взаємодії. Однак одержані знання не дозволяють знайти відповіді на ряд запитань, які ймовірно найбільш важливі при проектуванні нових технологічних процесів, при розробці технологічного устаткування, створенні систем автоматизації та технічного контролю.

Чи здійсненні в принципі потрібні для даного технологічного процесу хімічні перетворення? Якщо ці перетворення можливі, то за яких умов? Якою є глибина хімічних змін, що визначаються. Як оцінити хімічну активність чи стабільність використовуваних чи одержуваних речовин та продуктів? Чи існують за однакових або близьких вихідних умов альтернативні шляхи хімічних перетворень, і якщо так, то яка ймовірність їхнього перебігу? Чи можливо так підвищити вибірковість процесу, щоб економічні витрати на його проведення зробити найменшими, з найбільшим виходом цільового продукту та найменшим побічних.

Матеріал теми, яку викладено далі дозволяє відповісти на деякі з подібних запитань. Відповіді на інші запитання вимагають залучення наступних тем курсу (чи навіть курсів), для яких дана тема є головним підґрунтям.

Поняття про процесовий ансамбль частинок.

Будь-який процес можна подати послідовністю перетворень (розриву, сполучення, рекомбінації тощо) зв'язків під впливом якихось

сил. У реальних процесах із участю великих кількостей речовин, у будь-якій частині об'єму реактора щосекунди видозмінюються міриади зв'язків між такого ж порядку кількістю частинок. У таких умовах простежувати поведінку кожної частинки, а тим більше керувати нею є справою безнадійною.

На щастя поведінка частинок-учасниць процесу не є довільною, а є обмеженою взаємодією між ними. Тому, як і у великому оркестрі, де кожна група музичних інструментів, підпорядковуючись єдиному зв'язуючому їх керуванню, виконує частину музичної фрази, так і кожна група частинок, відмінних за природою, складом, енергією, стереометрією, виконує свою частину окремої хімічної дії. Така множина частинок, об'єднаних єдиною самоузгодженою чи керованою дією – процесом, і називається **процесовим ансамблем**.

У підсумку процесу всередині ансамблю перерозподіляється енергія, змінюється імпульс частинок, змінюються їхні магнітні та електричні характеристики. Однак із курсу фізики відомо, що середньостатистичною мірою енергії частинок ансамблю є температура T [К] ансамблю; його об'єм V [м³] відображує середньостатистичне співвідношення кінетичної та потенціальної енергії; тиск p [Па] відповідає середнім значенням імпульсу; напруженості електричного E [В/м] та магнітного H [А/м] полів визначають середньостатистичні електричні й магнітні характеристики частинок, концентрація C_i [мас. %; моль/л; моль/кг; мольн.%] відображує кількісне співвідношення частинок різного типу.

Безпосередньо вимірювані величини, такі як T, p, V, C_i, H, E , тощо, які середньостатистично відображують якусь із якостей частинок, що складають ансамбль, називаються **параметрами**. Набір числових значень параметрів визначає **стан** ансамблю. Оскільки параметри будь-якого ансамблю пов'язані **рівнянням стану**, то частина параметрів виявляється **залежною**, тобто визначається з рівняння стану, за умови, що інші параметри – **незалежні** – задано чи визначено дослідним шляхом.

Очевидно, що контролюючи та керуючи змінами параметрів, ми встановлюємо чи спрямовано змінюємо стан ансамблю й, таким чином, контролюємо чи скеровуємо середньо-статистичний перебіг процесу. При цьому, щоб задати стан ансамблю нам необхідно задати (чи знати) рівняння стану та числові значення незалежних параметрів. Щоб довільно змінювати стан необхідно змінити хоча б один із параметрів. Для спрямованої зміни стану необхідно змінити значення незалежних параметрів.

Приклад 1. Нехай рівняння стану деякого ансамблю має вигляд:

$$\frac{pV}{T} = \text{const.}$$

Які з параметрів p, V, T необхідні, щоб задати стан довільно чи спрямовано його змінити?

Відповідь. З трьох параметрів два є незалежними, а третій, що визначається з рівняння стану, залежний. Отже, щоб задати стан ансамблю необхідно задати числові значення двом із даних параметрів: p та V , p та T чи V та T . Третій при цьому визначається як:

$$T = \frac{pV}{\text{const}}; \quad V = \text{const} \frac{T}{p}; \quad p = \text{const} \frac{T}{V}$$

Ті ж пари параметрів слід змінювати й при спрямованій зміні стану. При довільній зміні можна змінювати будь-який із параметрів p , V чи T .

Уявлення про фізико-хімічну систему.

Фізико-хімічною системою називається деяка область простору M , відокремлена справжньою чи умовною оболонкою Ω від навколишнього простору D та вміщуючи у собі повністю чи частково деякий процесовий ансамбль.

Очевидно, що при такому визначенні набір параметрів, стан і рівняння стану ансамблю та вміщуючої його системи співпадають, а характер взаємодії в ансамблі (фізичний фізико-хімічний, біологічний соціальний, тощо) задає характер системи. Що ж стосується типу системи, то він визначається властивостями оболонки, через яку система взаємодіє з навколишнім середовищем.

Дійсно, у найбільш загальному випадку, система, де перебігає деякий процес, виконує роботу A , використовуючи для цього як власну енергію E_{in} , так і енергію навколишнього середовища E_{ex} . Припускаючи, що система M та середовище D обмінюються роботою та енергією через оболонку Ω , одержуємо, що тип системи визначається “прозорістю” цієї оболонки відносно потоків енергії та роботи (див. Рис. 5.1).

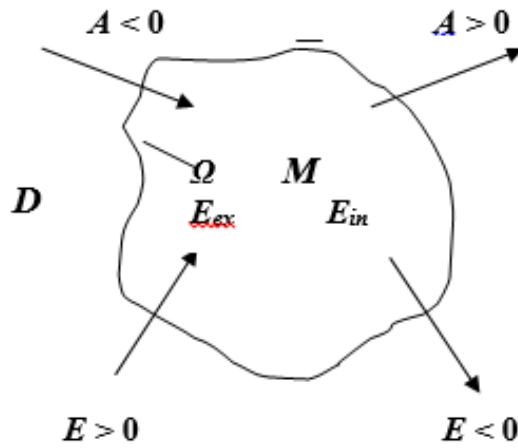


Рис.5.1. Уявлення про систему та її взаємодію з навколишнім середовищем.

При цьому додатнім буде вважатися надходження енергії до системи та виконання останньою роботи з перетворення навколишнього середовища. Тепер класифікація типів системи, подана на Рис. 5.2 включає чотири типи систем: **ізолювану** (Ω не “прозора” ані для роботи, ані для енергії, тобто система нічим не обмінюється із навколишнім середовищем), **замкнену** (оболонка Ω “прозора” для енергії, але не для роботи) **адіабатну** (Ω “прозора” для роботи, але не пропускає енергії) та, нарешті, **відкриту** (здатна обмінюватися із навколишнім середовищем як роботою, так і енергією).

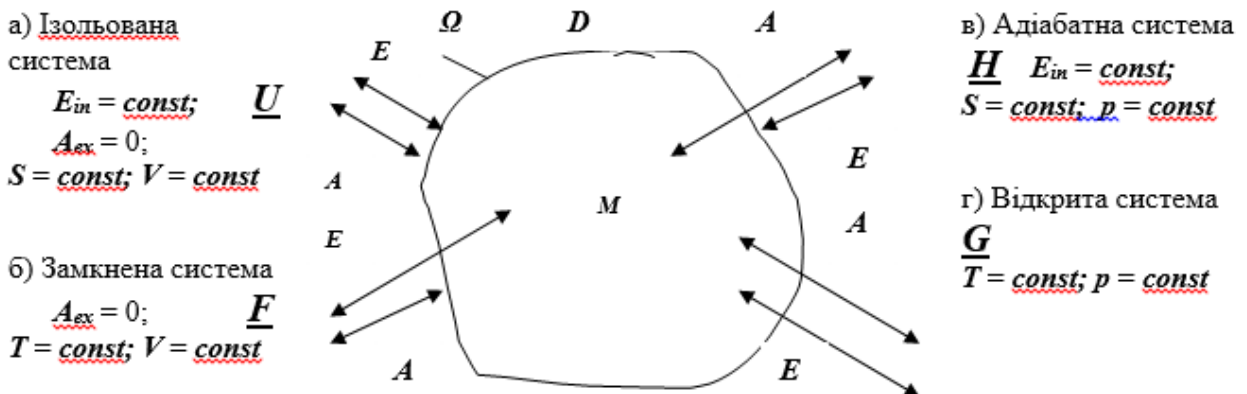


Рис.5.2. Класифікація типів систем.

Щоб виділити характерні особливості поведінки означених типів систем, які відображують (із відомою ідеалізацією) характеристики багатьох реальних об'єктів дослідження розглянемо перш за все специфіку роботи та природу енергії у фізико-хімічних системах.

Робота фізико-хімічної системи.

Відомо, що робота є добутком деякої узагальненої сили \mathbf{F} на спряжений із нею параметр \mathbf{l} , який характеризує рух системи під дією цієї сили: $A = \mathbf{F} \cdot \mathbf{l}$. Диференціюючи це рівняння, одержимо $dA = Fdl + ldF$. Якщо подати диференціальне рівняння у скінчених різницях, воно виглядатиме:

$$\Delta A = F(l_k - l_0) + l(F_k - F_0) \quad (1a)$$

Позначивши $\underline{\Delta A} = A_t$; $F(l_k - l_0) = A_{ex}$; $l(F_k - F_0) = A_{in}$, одержимо:

$$A_t = A_{ex} + A_{in} , \quad (1b)$$

де A_t – повна робота здійснювана системою; A_{ex} – її зовнішня складова, тобто та робота, якою система через оболонку Ω впливає на навколишнє середовище; A_{in} – внутрішня робота, тобто та робота, яку система використовує для власного перетворення і яка ніяк не впливає на навколишні системи.

Приклад 2. Нехай роботу задано добутком тиску на об'єм системи: $A = pV$. Визначити значення A_t , A_{ex} , та A_{in} .

Відповідь. Диференціюючи $A = pV$, одержуємо $dA = pdV + Vdp$. Замінюючи диференціальний вигляд на вигляд у скінчених різниці маємо: $\Delta A = A_t$; $p(V_k - V_0) = A_{ex}$; $V(p_k - p_0) = A_{in}$. Очевидно, що в системі на рис. 5.2 стрілки передбачають обмін тільки зовнішньою роботою, відносно якої слід розглядати “прозорість” оболонки. Що ж стосується внутрішньої роботи то енергія, використана для її

здійснення, залишилась всередині системи й лише якоесь перерозподілялась після виконаної дії перетворення внутрішньо системних зв'язків. Приклади виразів для внутрішньої роботи подано в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. Значення деяких видів зовнішньої роботи.

Тип роботи	Математичний вираз	Позначення
Робота розширення	$A_{ex} = p(V_k - V_0)$	$p = const$ – тиск у системі; V_k та V_0 – відповідно кінцевий та початковий об'єми системи
Робота сил поверхневого натягу	$A_{ex} = -\sigma(S_k - S_0)$	$\sigma = const$ – поверхневий натяг; S_k та S_0 – відповідно кінцева та початкова величина площі
Робота однорідної деформації твердого тіла	$A_{ex} = \sum_{ij} \sigma_{ij} \epsilon_{ij}$	$\sigma_{ij} = const$ – нормальні та зсувові компоненти напруги; ϵ_{ij} – компоненти деформації.
Робота поляризації діелектрика	$A_{ex} = -E(P_k - P_0)$	$E = const$ – електричне поле у діелектрику з індукцією D ; P_k та P_0 – відповідно кінцева та початкова поляризації.
Робота намагнічування магнетика	$A_{ex} = -H(M_k - M_0)$	$H = const$ – магнітне поле у магнетику з індукцією B ; M_k та M_0 – відповідно кінцевий та початковий вектори намагніч.
Робота хімічної реакції	$A_{ex} = \sum_j \delta r_j (\xi_k - \xi_0)$	$\delta r_j = const$ – хімічна спорідненість реакції j ; ξ_k та ξ_0 – ступені повноти реакції j .

З поданих виразів випливає, що характер впливу на навколишнє середовище та спосіб передачі роботи через оболонку різний та залежить від виду роботи. Логічно припустити, що кожному видові роботи, відпо-відають різні види енергії.

Енергія фізико-хімічної системи.

У сучасній хімії виокремлюють п'ять типів енергії.

Внутрішня енергія (U) – сума кінетичних і потенціальних енергій усіх частинок ансамблю, що заповнюють систему, яка не виконує зовніш-ньої роботи, тобто $A_{ex} = 0$.

Ентальпія (H) – сума кінетичних і потенціальних енергій усіх частинок ансамблю, що заповнюють систему, яка виконує зовнішню ро-боту, тобто $A_{ex} \neq 0$.

Вільна енергія Гельмгольца (F) являє собою ту частину внутріш-ньої енергії, яку у даному стані можна перетворити у роботу.

Вільна енергія Гібса (G) – та частина ентальпії H , яку можна пере-творити у роботу у даному стані.

Зв'язана енергія (TS) являє собою ту частину внутрішньої енергії чи ентальпії, яку у даному стані не можна перетворити у роботу.

Віднесемо повністю чи частково роботоспроможні енергії (U , H , F , G) до I класу, а роботонеспроможну (TS) до II класу. Оскільки усі енергії пов'язані з роботою, то їхня розмірність, як і розмірність різних видів роботи A_t , A_{ex} , та A_{in} співпадають [Дж/моль; Дж/кг] або [Дж, кДж, МДж].

Взаємозв'язок видів енергій та видів робіт, що впливає з вище на-ведених визначень подано на Рис. 5.3. Зі схеми впливає ряд співвідношень між видами енергії та роботи фізико-хімічної системи:

$$H = U + A_{ex}; \quad F = U - TS; \quad G = H - TS; \quad G = F + A_{ex};$$

$$U = F + TS = A_{in} + TS; \quad H = G + TS = A_t + TS = A_{ex} + A_{in} + TS.$$

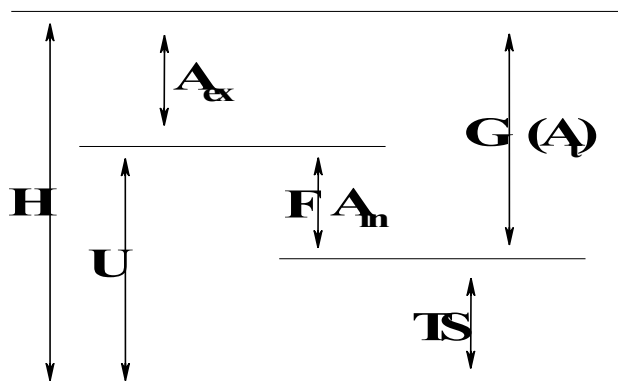


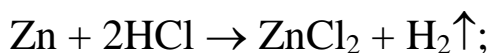
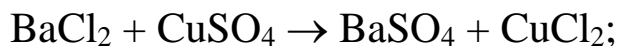
Рис. 5.3. Схема взаємозв'язку енергій і робіт фізико-хімічної системи.

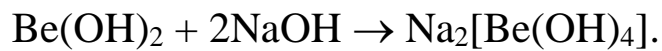
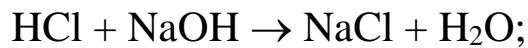
Вияснимо тепер, як змінюється енергії I та II класів під час перебігу процесів (перетворень).

Самодовільність (спонтанність) процесу.

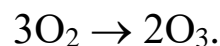
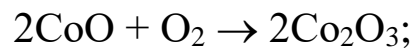
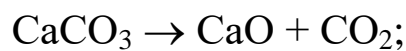
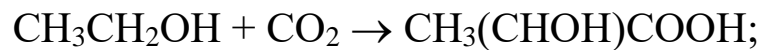
Самодовільним (спонтанним) називається процес, який здійснює ся за рахунок власної енергії системи. **Несамодовільним (неспонтанним)** є той процес, який можна здійснити тільки підводячи до системи енергію ззовні. Нарешті, **рівноважним** є процес, у якому рівно ймовірні самодовільні як прямий так і зворотній напрямки.

Приклади самодовільних за нормальних умов процесів:

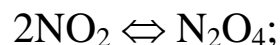




Приклади несамодовільних без підведення додаткової енергії за нормальних умов процесів:



Приклади рівноважних за нормальних умов процесів, у яких відокремлення продуктів реакції та вихідних речовин мало ймовірно :



Логічно припустити, що в усіх трьох типах процесів зміни енергії будуть відмінними. Для відповіді на це запитання розглянемо механічну систему (*Висновки одержані на підставі механічної системи справедливі й для будь-якої іншої (фізичної, фізико-хімічної, біологічної, соціальної, тощо) системи*), що складається з параболічної вигнутої догори поверхні, на яку поміщено кульку (Рис. 5.4) у позиціях “а” та “б”:

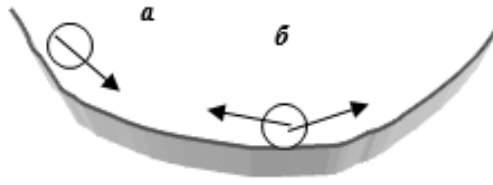


Рис.5.4. Схема механічної системи для вивчення змін енергії у різноманітних процесах.

З аналізу цієї системи випливає:

1. Найбільш стійким станом системи є рівноважний стан (позиція “б”). Усі не-рівноважні стани є нестійкими.

2. Ніяка система не спроможна самодовільно вийти з рівноважного стану, тому будь-який рух від рівноваги є спричиненим. Будь-яка нерівноважна система самодовільно рухається до найближчого рівноважного стану.

4. Чим більш нерівноважна система, тим менше у ній нероботоспроможних зв’яз-ків, тобто тим нижче рівень енергії II класу. Отже у самодовільному процесі енергія II класу зростає та досягає максимуму у стані рівноваги **3.** Чим більш нерівноважна система, тим більша її енергія та роботоспроможність. Отже в самодовільних процесах енергія I класу зменшується, а у стані рівноваги стає мінімальною.

5. У стані рівноваги роботоспроможні види енергії мінімальні, а зв’язана максимальна. Отже, у рівноважному стані роботоспроможність системи мінімальна та може забезпечити лише рекомбінаційні переходи на кшталт іонної рівноваги, таутомерних або дзеркальних перетворень.

У самодовільних процесах система перетворює навколишнє середовище, а у несамодовільних середовище впливає на систему.

На підставі зроблених висновків подано графіки зміни енергій I ($E^I, E^I = U, H, F, G$) та II ($E^{II}, E^{II} = TS$) класів у залежності від відхилення системи від стану рівноваги (Рис.5.5). За початок координат прийнято рівноважний стан "р". На параболах, що відповідають (умовно) функціям $E^I = f(Sp)$, $E^I = U, H, F, G$ та $E^{II} = f(Sp)$, $E^{II} = TS$, де Sp має зміст відхилення від стану рівноваги, нанесено процеси: 1 → 2 та 1' → 2' – самодовільні 3 → 4 та 3' → 4' – несамодовільні 5 → 6 та 5' → 6' – рівноважні. Тоді:

а) $\Delta E^I = E^I_2 - E^I_1 < 0$; $\Delta E^{II} = E^{II}_2 - E^{II}_1 > 0$ – процеси самодовільні;

б) $\Delta E^I = E^I_6 - E^I_5 = 0$; $\Delta E^{II} = E^{II}_6 - E^{II}_5 = 0$ – процеси рівноважні;

в) $\Delta E^I = E^I_4 - E^I_3 > 0$; $\Delta E^{II} = E^{II}_4 - E^{II}_3 < 0$ – процеси несамодовільні;

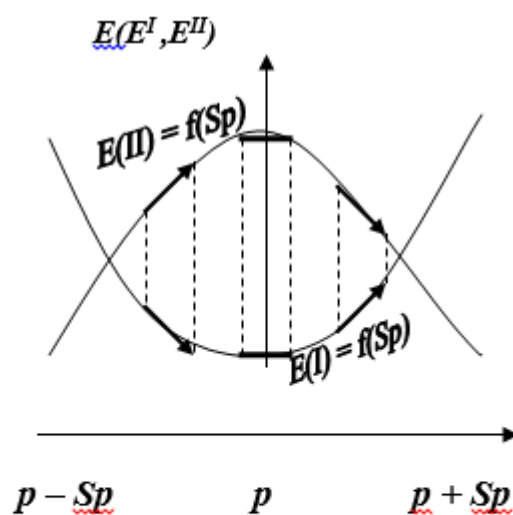


Рис.5.5. Характер змін енергій I та II класів у самодовільних, рівноважних і несамодовільних процесах.

На підставі одержаних висновків складемо таблицю критеріїв самодовільності процесів.

Таблиця 5.2.

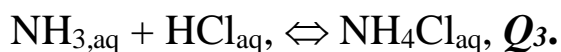
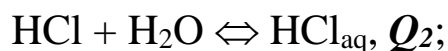
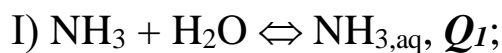
Критерії самодовільності процесів різних класів енергій.

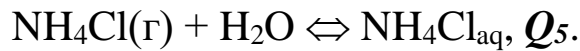
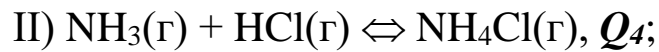
Критерій	Процеси		
	самодовільний	рівноважний	несамодовільний
ΔU	< 0	$= 0$	> 0
ΔH	< 0	$= 0$	> 0
ΔF	< 0	$= 0$	> 0
ΔG	< 0	$= 0$	> 0
$T\Delta S$	> 0	$= 0$	< 0

Методи розрахунку значень змін енергетичних функцій у фізико-хімічних процесах.

Значення, а головне, знак значень ΔU , ΔH , ΔF , ΔG та $T\Delta S$ можливо визначити на підставі закону Г.І. Геса: “Якщо з даних вихідних речовин можна одержати задані кінцеві продукти різними шляхами, то сумарна теплота процесу на одному якому-небудь шляху дорівнює сумарній теплоті процесу на будь-якому іншому шляху, тобто не залежить від шляху переходу від вихідних речовин до продуктів реакції”.

Наприклад водний розчин хлориду амонію можна одержати двома шляхами:





У наведених реакціях “aq” означає водний розчин даної речовини, Q_i – відповідне значення теплового ефекту. Оскільки початковий та кінцевий стани однакові, то справедливо:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5$$

Перед тим, як зробити висновок із закону Геса введемо наступні визначення:

1. Енергія, яка виділяється при утворенні 1 моля даної речовини з вихідних простих речовин, називається **енергією утворення** даної речовини. Позначається така енергія ΔE_f^0 [кДж/моль]. Якщо ж визначають енергію утворення іншої кількості речовини, то $\Delta E_f = \Delta E_f^0 \cdot \nu$ [кДж]. Для багатьох речовин значення ΔE_f^0 виміряно за стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) та табульовано у вигляді ΔU_f^0 , ΔH_f^0 , ΔF_f^0 та ΔG_f^0 . А щодо зв'язаної енергії $T\Delta S$ то табулюється лише її енергетична складова, яку називають **ентропією утворення**: S_f^0 [Дж/(моль · К)], зміст якої буде визначено пізніше. Значення ΔU_f^0 , ΔH_f^0 , ΔF_f^0 , ΔG_f^0 та S_f^0 залежать від температури. Тому, якщо температура відрізняється від стандартної, то пишуть $\Delta U_{f,500}^0$, $\Delta H_{f,1200}^0$, $\Delta G_{f,163}^0$, тощо. Енергії утворення ΔU_f^0 , ΔH_f^0 , ΔF_f^0 та ΔG_f^0 простих речовин дорівнюють нулю. Ентропія утворення будь-якої речовини, у тому числі й простої, більша за нуль ($S_f^0 > 0$).

2. Енергія, яку потрібно затратити, щоб розкласти дану речовину до простих речовин, називається енергією розкладу. Позначається ця енергія ΔE_d^0 (ΔU_d^0 , ΔH_d^0 , ΔF_d^0 , ΔG_d^0). Аналогічно існує і S_d^0 . До енергій

та ентропії розкладу стосується все те, що було сказано вище стосовно до енергій та ентропії утворення.

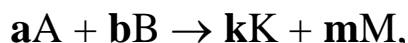
Тепер можна сформулювати наслідки з закону Геса та визначити розрахункові методи.

Наслідок 1. (закон Лавуазьє-Лапласа) *Енергії утворення та розкладу од-нієї речовини однакові за величиною, та протилежні за знаком :*

$$\Delta E^0_f = - \Delta E^0_d.$$

Наслідок 2. *Енергетичний ефект фізико-хімічного процесу дорівнює різниці сум відповідних енергій утворення продуктів та енергій утворення вихідних речовин.*

Нехай має місце реакція:

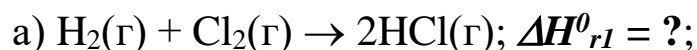


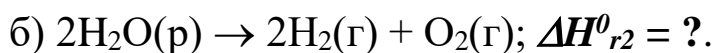
де А, В, К та М – по-значення хімічних речовин, а **a**, **b**, **k** та **m** – стехіометричні коефіцієнти при них. Нехай також для кожної речовини відомі енергії утворення за стандартних умов: $\Delta E^0_{f,A}$, $\Delta E^0_{f,B}$, $\Delta E^0_{f,K}$ та $\Delta E^0_{f,M}$. Тоді енергетичний ефект реакції ΔE^0_r дорівнюватиме:

$$\Delta E^0_r = (k\Delta E^0_{f,K} + m\Delta E^0_{f,M}) - (a\Delta E^0_{f,A} + b\Delta E^0_{f,B}).$$

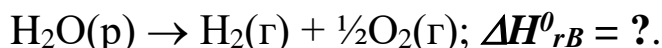
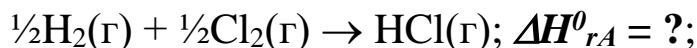
Деякі особливості інтерпретації підсумків термохімічних розрахунків.

I. На підставі термохімічних розрахунків визначимо енергетичні (ентальпійні) ефекти реакцій синтезу соляної кислоти та розкладу води за стандартних умов:





Перепишемо рівняння реакцій у вигляді:



Рівняння реакцій приведені до одного моля вихідної речовини чи кінцевого продукту називаються термохімічними. Випишемо з таблиці значення:

$$\Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}) = -285,85 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H^0_f(\text{HCl}) = -92,3 \text{ кДж/моль}.$$

Ентальпії утворення H_2 , O_2 , Cl_2 (простих речовин) дорівнюють нулю, тоді:

$$\Delta H^0_{rA} = \Delta H^0_f(\text{HCl}) - (\frac{1}{2}\Delta H^0_f(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\Delta H^0_f(\text{Cl}_2)) = -92,3 - (\frac{1}{2} \cdot 0 + \frac{1}{2} \cdot 0) = -92,3 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta H^0_{rB} = (\Delta H^0_f(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\Delta H^0_f(\text{O}_2)) - \Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}) = (0 + \frac{1}{2} \cdot 0) - (-285,85) = 285,85 \text{ кДж/моль}.$$

З наведених розрахунків випливає:

Висновок 1. Якщо вихідні речовини прості, а кінцевий продукт один, то енергетичний ефект процесу дорівнює енергії утворення продукту. Якщо ж простими речовинами є кінцеві продукти, а вихідна речовина одна, то енергетичний ефект дорівнює енергії розкладу вихідної речовини. При кількох складних кінцевих продуктах чи вихідних речовинах енергетичний ефект процесу відповідній різниці сум енергій ΔE^0_f чи ΔE^0_d складних речовин.

II. Використовуючи енергохімічні розрахунки можна визначати енергетичні ефекти ще не вивчених реакцій на за відомими реакціями.

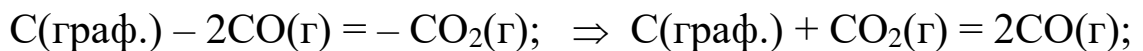
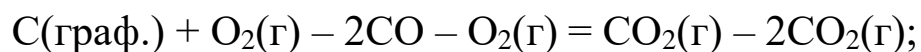
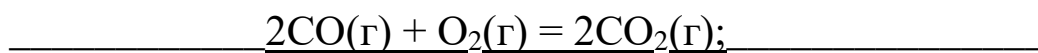
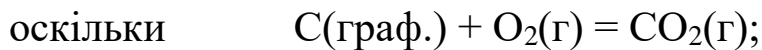
Нехай відомі:



Треба визначити ΔH^0_{r3} реакції:



З аналізу реакцій (1), (2), (3) одержуємо, що $\Delta H^0_{r3} = \Delta H^0_{r1} - 2\Delta H^0_{r2}$,



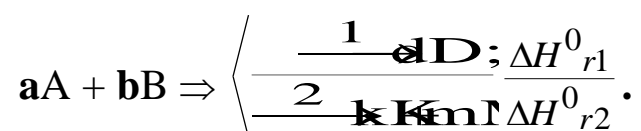
$$\text{Тоді } \Delta H^0_{r3} = -393,98 - 2(-283,41) = 142,84 \text{ кДж/моль}$$

що означає те, що реакція є екзотермічною.

Висновок 2. Комбінуючи відомі реакції так, щоб одержати реакцію невивчену слід використовувати ті ж правила комбінювання, які використовуються для визначення енергетичних ефектів невивченого процесу.

III. На підставі енергохімічного аналізу можна передбачити склад кінцевих речовин (продуктів) реакції і, навіть, оцінити в них вміст кожної з речовин:

Нехай мають місце два паралельних (альтернативних) процеси:



Очевидно, що у цьому випадку необхідно говорити про ймовірність перебігу процесу шляхами 1 або 2. Значення ймовірностей для різних зна-ків $\Delta E^0_{r,i}$, $i = 1, 2$ подано у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3. Енергохімічні ймовірності перебігу альтернативних процесів.

Значення $\Delta E^0_{r,i}$, $i =$ 1, 2	Ймовірності процесу	
	шляхом 1	шляхом 2
$\Delta E^0_{r,1} < 0$ $\Delta E^0_{r,2} < 0$	$P_1 = \frac{\Delta E^0_1}{\Delta E^0_1 + \Delta E^0_2}$	$P_2 = \frac{\Delta E^0_2}{\Delta E^0_1 + \Delta E^0_2}$
$\Delta E^0_{r,1} > 0$ $\Delta E^0_{r,2} < 0$	$P_1 = \frac{\Delta E^0_2}{\Delta E^0_1 + \Delta E^0_2}$	$P_2 = \frac{\Delta E^0_1}{\Delta E^0_1 + \Delta E^0_2}$
$\Delta E^0_{r,1} < 0$; $\Delta E^0_{r,2} > 0$ а) $ \Delta E^0_{r,1} = \Delta E^0_{r,2}$	$P_1 = \frac{ \Delta E^0_1 + \Delta E_{gm}}{ \Delta E^0_1 + \Delta E^0_2}$	$P_2 = \frac{\Delta E^0_2 - \Delta E_{gm}}{ \Delta E^0_1 + \Delta E^0_2}$
б) $ \Delta E^0_{r,1} > \Delta E^0_{r,2}$	$P_1 = \frac{ \Delta E^0_1 }{ \Delta E^0_1 + \Delta E^0_2}$	$P_2 = \frac{\Delta E^0_2}{ \Delta E^0_1 + \Delta E^0_2}$
в) $ \Delta E^0_{r,1} < \Delta E^0_{r,2}$	$P_1 = \frac{\Delta E^0_2 + \Delta E_{gm}}{ \Delta E^0_1 + \Delta E^0_2}$	$P_2 = \frac{ \Delta E^0_1 - \Delta E_{gm}}{ \Delta E^0_1 + \Delta E^0_2}$

Тут $\Delta E^0_{втр.}$ – втрати енергії, що виділяються у першій реакції у навколишнє середовище.

Тепер, якщо здійснити розрахунки для випадку $\Delta E^0_{r,1} < 0$; $\Delta E^0_{r,2} < 0$ при вихідних речовинах А і В, узятих у стехіометричних співвідношеннях.

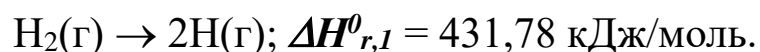
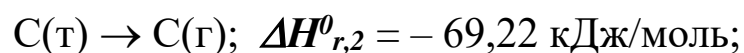
Нехай, наприклад, А і В узято у стехіометричних

співвідношеннях, та нехай $|\Delta H^0_{r,1} < 0| \Rightarrow |\Delta H^0_{r,2} > 0|$. Тоді $P_2 = 2/3$, $P_1 = 1/3$. Отже, серед продуктів буде міститися: P_1d молів речовини D та P_2k й P_2m молів речовин K і M .

Висновок 3. Якщо енергетичні ефекти обох процесів від'ємні, то більш інтенсивним буде процес із більшим за модулем значенням цього ефекту. Якщо енергетичні ефекти двох процесів додатні, то більш інтенсивним буде процес із меншим значенням ефекту. Якщо енергетичні ефекти двох процесів мають різні знаки, то більш інтенсивним буде процес із від'ємним значенням цього ефекту, а на другий процес припадатиме лише та частка енергії, яку йому надасть перший процес.

IV. З термохімічних розрахунків можна знайти значення енергії хімічних зв'язків. При цьому слід розуміти різницю значень істинних і практичних. Енергією зв'язку (істинною) називається приріст (перерахований на один зв'язок) енергії моля індивідуальної речовини при руйнуванні певного зв'язку в кожній молекулі та віддаленні утворених частинок. Таку енергію з досліду визначити практично неможливо. Прак-тичною енергією є та частка енергії, яка поглинається при повній дисоціації (у перерахунку на даний зв'язок) молекул на вільні атоми.

Нехай потрібно розрахувати енергію зв'язку C – H використовуючи реакції:



Комбінуючи реакції (1) – (3) одержуємо: (4) = (2) – ((1) + (3)):



Енергії дисоціації на атоми дорівнюють сумам енергій усіх зв'язків у молекулі.

Отже $\Delta H_{r,4}^0 = 4 E_{(\text{C} - \text{H})} \Rightarrow E_{(\text{C} - \text{H})} = (1654,21 \text{ кДж/моль}) : 4 \approx \approx 413,55 \text{ кДж/моль}$.

Висновок 4. Одержувані значення енергій зв'язків може бути уточнено за рахунок урахування додаткових енергетичних ефектів, окрім дисоціації.

V. Перевіримо експериментально результати розрахунків, виконаних для реакцій (а) та (б) (див. п. I). З розрахунків випливає, що реакція (а) самодовільна ($\Delta H_r^0 < 0$), а реакція (б) здійсниться, якщо до 1 моля води (18 г) застосувати 285,85 кДж енергії. Вмістимо для початку по 0, 5 моля H_2 та Cl_2 в замкнену посудину, місткістю в 24,45 л, що відповідає об'ємові 1 моля газу за стандартних умов, на достатньо тривалий термін (1 рік). По завершенні цього терміну виявимо, що вміст HCl у посудині не перевищує $1 \div 1,2\%$, тобто реально реакція не відбулася. Висновок 5. Енергія, за зміною якої передбачають хід процесу, крім змін стану повинна враховувати й умови, у яких відбуваються ці зміни. Це пов'язано з тим, що функції U , H , F та G є функціями стану, а стан у свою чергу залежить від оболонки, у якій перебігає процес. Однак, для того, щоб пов'язати енергії U , H , F та G з певним типом систем, необхідно ознайомитись із основними законами перерозподілу енергії у системі.

Основні закони термодинаміки.

Сучасна термодинаміка оперує сімома законами. Ми же в межах нашого курсу зупинимось лише на трьох.

“Нульовий” закон термодинаміки. *“Якщо тіло A рівноважне щодо тіла B, а тіло B рівноважне щодо тіла C, то тіла A і C також взаємно рівноважні”* (Рис. 5.6).

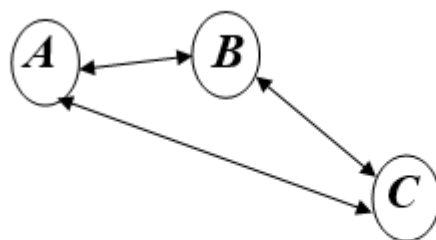


Рис. 5.6. Ілюстрація "нульового" закону термодинаміки.

З “нульового” закону випливає висновок про те, що якщо у складній системі, що складається з множини об’єктів є хоча б одна пара взаємно нерівноважних, то й уся система є також нерівноважною, та у її об’ємі відбуватимуться процеси доти, доки всі об’єкти не стануть взаємно рівноважними.

Такий процес взаємоурівноважування, який супроводжується не лише фізичними, а й хімічними перетвореннями, як з ускладненням, так і зі спрощенням молекулярної будови називається еволюцією. Остання, у свою чергу, може стати прогресивною, якщо система структурних зв’язків ускладнюється, або регресивною, якщо ця система спрощується.

Так, за даними експериментальної космогонії близько 7,5 мільярдів років тому в області поблизу зірки Бернара відбувся спалах наднової зірки. Продукти спалаху утворили газопилову хмару, у якій за

1,5 мільярди років після спалаху зародилось наше Сонце, ще через 1 мільярд років сформувались планети, на одній із яких – нашій Землі ще через 800 млн. років виникло життя, як продукт тривалої прогресивної хімічної еволюції.

Перший закон термодинаміки. Таким чином зовнішній енергетичний вплив на систему порушує рівноважні чи динамічні умови, що склалися у ній, що змінює енергію системи, яка частково перетворюється у роботу еволюції. Таке міркування дозволило Ю.Р.Майєрові сформулювати сам закон, який є у сутності законом збереження енергії:

“Енергія, що підводиться до системи витрачається на зміну внутрішньої енергії системи та на здійснення нею зовнішньої роботи.”

Математичний запис закону у сучасному тлумаченні:

$$\delta E = dU + \delta A_{ex},$$

де δ і d – значення *неповного та повного* диференціалів. Повний диференціал відповідає величинам, які є функціями стану, тобто задаються набором параметрів системи та не залежать від шляху процесу. E та A_{ex} , як було показано раніше, залежать від властивостей оболонки, тобто від шляху. Що ж стосується U , то це функція стану, але набір параметрів, не-обхідний для її визначення, залежить від параметрів системи.

Зі сформульованого закону випливають важливі наслідки:

- Нехай $\delta E = 0$ та $\delta A_{ex} = 0$ (ізолювана система). Тоді $dU = 0$, тобто $U = const$. Однак $U = F + TS$ або $U = A_{in} + TS$. Якщо $dU = \delta A_{in} + d(TS) = 0$, то $-\delta A_{in} = d(TS)$, тобто в ізолюованих системах уся

внутрішня робота здійснюється лише за рахунок витрати зв'язаної енергії TS .

- Нехай $\delta A_{ex} = 0$ (замкнена система). Тоді $\delta E = dU$ або $\delta E = \delta A_{in} + d(TS)$. Отже в замкненій системі уся підведена енергія витрачається лише на зміну внутрішньої енергії U . При цьому на відміну від попереднього випадку значення δA_{in} та $d(TS)$ є однозначними.
- Нехай $\delta E = 0$ (адіабатна система). Тоді $dU + \delta A_{ex} = 0$ або $-dU = \delta A_{ex}$ чи $\delta A_{in} + \delta A_{ex} = -d(TS)$, тобто $\delta A_t = -d(TS)$. Отже в адіабатній системі вся робота здійснюється за рахунок зв'язаної енергії.
- Нехай $\delta E \neq 0$ та $\delta A_{ex} \neq 0$ (відкрита система). Тоді $\delta E = dH$ або $\delta E = dG + d(TS) = \delta A_t + d(TS)$, звідки $\delta A_t = \delta E - d(TS)$, тобто у відкритих системах уся підведена енергія витрачається на здійснення повної роботи та зміну зв'язаної енергії. При чому δA_t і $d(TS)$ – однозначні.

Подальше тлумачення одержаних наслідків можливе тільки після вияснення сенсу зв'язаної енергії TS .

Другий закон термодинаміки. Другий закон був уперше сформульований Р.Клаузіусом у 1854 році, однак і досі не стихають суперечки щодо його сутності. Сутність же зводиться до того, що закон пояснює, у якому напрямку перепливає енергія та що при цьому з нею відбувається.

На сьогодні відомо близько 80 формулювань другого закону, однак, якщо формулювань багато, то жодне з них не є повним і не

здатне відобразити всю багатоманітність розглядуваних явищ. За таких обставин можна подати оригінальне визначення, що синтезує узагальнюючу сутність вищезазначених визначень:

“Будь-який тип енергії, самодовільно (спонтанно) поширюючись від більшого значення свого потенціалу до меншого частково витрачається на виконання роботи, а частково розсіюється у вигляді тепла”.

При всіх недоліках даного визначення, воно відображує ряд точно встановлених фактів:

- будь-який тип роботи, перетворення, зосередження чи нагромадження енергії здійснюється одним і тим же процесовим ансамблем системи;
- будь-яка робота є спрямованою дією, яку може бути виконано лише упорядкованим потоком енергії, а не енергією, хаотично розпорошеною в об’ємі статистичної системи;
- будь-яка робота супроводжується виділенням тепла, пропорційно здійсненній роботі, при чому це тепло розсіюється у довкіллі, чи нагромаджується системою у вигляді зв’язаної енергії (TS);

Таким чином, другий закон термодинаміки дозволяє одержати відповідь, як початково хаотичний процесовий ансамбль перетворити в упорядкований, спрямовані (самодовільні) потоки енергії якого здатні здійснити роботу (несамодовільний процес) і далі законсервувати енергію, вже не придатну для здійснення роботи у хімічних зв’язках. Це об’єднання самодовільних і несамодовільних процесів у єдину дію

дозволяє визначити вектор еволюції будь-якої з відомих на сьогодні систем.

Дійсно, хаотична (теплова) поведінка будь-якої з частинок ансамблю оборотна. Так для броунівських стрибків є рівноймовірним будь-який за напрямком вектор; амплітуди коливань атомів у вузлах кристалічної решітки симетричні відносно рівноважного стану. В цей же час тепло поширюється від високотемпературних зон до низькотемпературних, від більшої амплітуди коливань до меншої. Дифузія йде від більшого значення концентрації перенесеної маси до меншої. Вода тече з гори додолу і ніколи самодовільно навпаки.

Отже, система, де здійснена робота переносу тепла маси, електричного заряду, спрямованого хімічного процесу, тощо, повинна бути неоднорідною, із просторовим розподілом високопотенційних і низькопотенційних підсистем. У таких системах енергія, самодовільно перепливаючи від високого потенціалу до низького несамодовільно здійснює роботу переносу чи перетворення енергії та знецінюється з точки зору щодо подальшої здатності до виконання роботи. Окрім того тертя напрямлених необоротних потоків та їхнього хаотичного оточення додатково перетворює енергію в тепло, розсіювань у навколишньому середовищі.

Однак, кількість дисипованої енергії, рівно як і виконуваної роботи, не безмежні. Потенціал використовуваної енергії не може опуститися нижче потенціалу навколишнього середовища. Таким чином, вихідна різниця потенціалів (ΔT , Δp , ΔV , ΔC , тощо) обмежує як

здійснювану роботу так і дисиповану енергію, у тому числі й нагромаджену в утворених внаслідок процесу зв'язках.

Математично кількість знеціненої, дисипованої енергії оцінюється параметром S – ентропією: $S \geq E/T$ або $dS \geq \delta E/T$, де $1/T$ є інтегруючий множник, що дозволяє перевести неповний диференціал δE у повний dS . Знак “дорівнює” (“=”) у цих рівняннях відноситься до оборотних процесів, а знак “>” до систем із необоротними явищами, тобто до всіх реальних систем. Якщо $E = E_t - E_{\text{втр.}}$, де E , E_t та $E_{\text{втр.}}$ відповідно корисна, повна (визначена різницею потенціалів) та втрачена внаслідок необоротності енергія, то $dS = \delta E_t/T$, але $dS \geq \frac{\delta E_t - \delta E_{\text{втр.}}}{T}$.

Ідентифікація типів систем, їхніх характеристичних функцій та природніх параметрів.

З усього вищезазначеного випливає, що для кожного типу системи існує власна характеристична функція, за значенням якої можна судити про поведінку всієї системи (про самодовільність процесу про умови його перебігу, про ефекти, що цей процес супроводжують, тощо). У якості таких функцій виступають ΔU , ΔH , ΔF та ΔG , які відповідають різниці цих енергій у кінцевому та початковому станах. Параметри цих функцій називаються природними.

Підставляючи $dS \geq \delta E/T$ у рівняння першого закону одержуємо:

$$TdS \geq dU + \delta A_{\text{ex.}}$$

Якщо $\delta E = 0$, то й $TdS = 0$, тобто $S = \text{const}$, що справедливо для ізольованих і адіабатних систем. Якщо ж $\delta E \neq 0$, (системи відкриті й замкнені), то $T = \text{const}$.

Нехай робота системи $A_t = Fl$, то $\delta A_t = Fdl + ldF = A_{ex} + A_{in}$. Якщо $A_{ex} = 0$ (системи ізольовані та замкнені), то $l = \text{const}$ $A_{ex} = Fdl = 0$; $F \neq 0$. Для систем же адіабатних та відкритих $F = \text{const}$. Так для систем, що здійснюють роботу розширення $F \equiv p$, а $\Delta l \equiv \Delta V$. Для систем, що здійснюють кілька видів робіт $A_{ex} = \sum_i F_i \Delta l_i$.

Взаємозв'язки типів систем, їхніх характеристичних функцій та параметрів, подано у таблиці 5.4.

Таблиця 5.4. Характеристичні функції та параметри термодинамічних систем.

Тип системи	Параметри		Характеристична функція
	природні	вільні	
Ізольована	U, V	T	$dU_{S,V}$
Замкнена	T, V	p, S	$dF_{T,V}$
Адіабатна	S, p	V, T	$dH_{S,p}$
Відкрита	T, p	V, S	$dG_{T,p}$

Тепер можна стверджувати, що, якщо, наприклад $\Delta H_p^0 < 0$, то ця реакція можлива та буде перебігати самодовільно, але тільки в адіабатних системах. Для усіх інших систем знання ΔH_p^0 необхідне, але недостатнє, оскільки

$$\Delta U_p = \Delta H_p - A_{ex};$$

$$\Delta F_p = \Delta H_p - A_{ex} - T\Delta S_p ;$$

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p.$$

Ентропія.

Раніше вже відзначалося, що ентропія – це функція стану, що дорівнює сумі приведених енергій, поглинутих системою при виконанні процесу: $dS = \sum_i \delta E_i / T$. Припускається, що всю цю енергію приведено до одного потенціалу – температури середовища, оскільки температура є потенціал тепла, у яке трансформується будь-який вид поглинутої енергії. Тому в ряді випадків приведена енергія може мати вигляд: $(\xi_i \cdot \delta E_i) / T$, де ξ_i – коефіцієнт перерахунку потенціалу даного типу енергії (наприклад елек-ромагнітної) у температуру.

З того, що будь-яка енергія перетворюється у теплоту з потенціалом T впливає:

- ентропія є величина статистична, тобто як не може бути температури чи тиску однієї частинки, так і ентропія відноситься лише до ансамблю частинок;
- у рівновазі, характеризованій потенціалом T_0 система стає однорідною, локальні різнопотенціальні підсистеми розчиняються в об'ємі системи, напрямлені потоки енергії (які виконують роботу) зникають, замінюючись статистично рівномірно характеризованим розподілом енергії; таким чином, природний рух системи до рівноваги – це рух до хаосу в розподілі енергії, зниженню роботоспроможності системи та зростання її ентропії (див. Рис. 5.17);

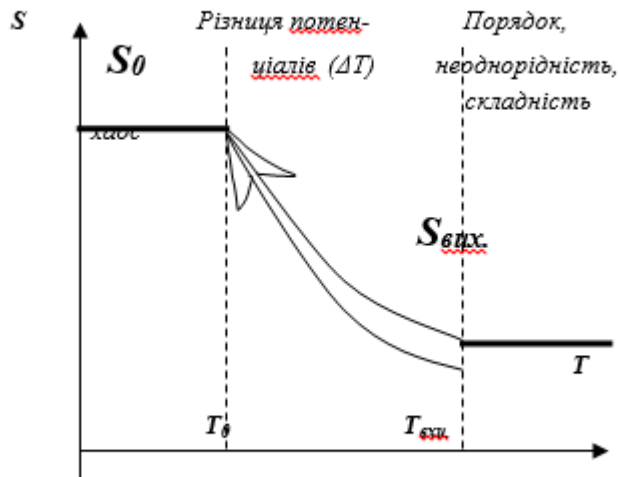


Рис. 5.7. Природний напрямок еволюції системи

- зі зростанням температури потенціал системи T зростає відносно потенціалу середовища T_0 ; у системі зв'язки рвуться, кінетична енергія частинок зростає, система хаотизується, її ентропія зростає, але й зростає роботоспроможність відносно навколишнього середовища (див. Рис. 5.8).

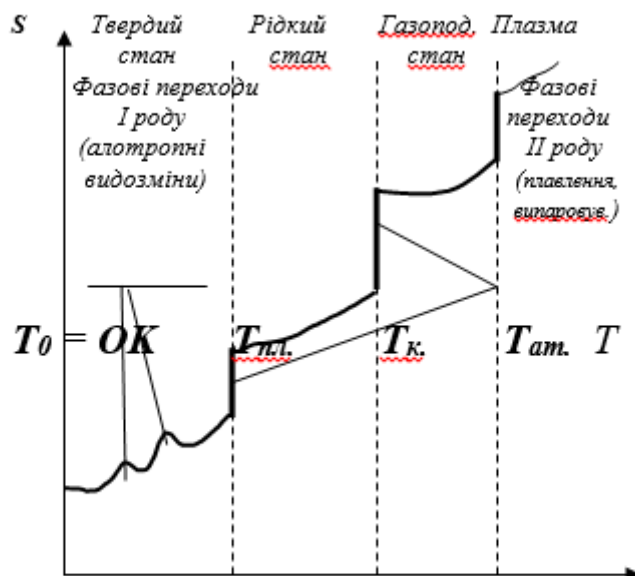


Рис. 5.8. Залежність зміни ентропії від температури.

Це удаване протиріччя: хаотизація при $T = T_0$ збільшує ентропію при зниженні роботоспроможності, але при $T > T_0$ зростання ентропії підвищує роботоспроможність системи, було пояснено Л. Больцманом на підставі статистичного характеру ентропії. З одержаного ним рівняння

$$S = -k \cdot \ln(P) = -(R/N_A) \ln(P),$$

де $k = R/N_A$ – стала Больцмана; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – універсальна газова стала; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро. Для нас найбільш важливим є число P . P – це ймовірність того, що з N вільних та $N_{зв}$ зв'язаних частинок можливе виникнення стану W_i при W_0 можливих станів. Тоді:

$$P_{роб.} (T > T_0) = W/W_0 = \frac{N_{зв} \cdot (N - N_{зв})}{N};$$

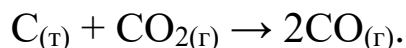
$$P_{нероб.} (T = T_0) = W/W_0 = \frac{N_{зв} \cdot (N - N_{зв})}{N}.$$

Очевидно, що за порядком обидві ймовірності роботоспроможного та нероботоспроможного станів майже однакові, що й забезпечує їм однакове значення ентропії, як роботоспроможної – нерівноважної, так і нероботоспроможної – рівноважної систем.

Інтерпретація результатів розрахунку змін ентропії.

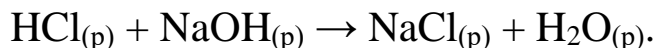
Оцінити знак зміни ентропії ряду процесів можна навіть без розрахунків. Для цього необхідно лише пам'ятати, що при хаотизації системи, тобто при її русі від порядку до хаосу $\Delta S > 0$, а якщо у протилежному напрямку, то $\Delta S < 0$. Наприклад: $Fe_{(т)} \rightarrow Fe_{(р)}$ – процес плавлення. Хаос у рідині більше, тобто в даному разі напрямок зміни порядок \rightarrow хаос чи $\Delta S > 0$.

Інший приклад:



У цьому процесі у лівій частині рівняння один моль твердої та один моль газоподібної речовин, а у правій частині 2 моля газоподібної. Також очевидно, що процес іде до хаосу, тобто $\Delta S > 0$.

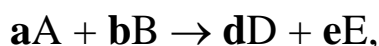
Ще приклад:



Ліворуч і праворуч маємо по два моля речовин у рідкій фазі (розчині), але ліворуч обидві речовини добре дисоційовані, а праворуч вода практично не дисоціює. У такому разі можна твердити, що система впорядковується, тобто $\Delta S < 0$. У подібних оцінках слід перед усім брати до уваги фазовий склад реагентів, точніше ті речовини, у яких рухливість частинок вище. Тим не менш навіть оцінки можуть бути помилковими.

Для розрахунків використовують базований на той же, базований на законі Геса, метод, використання якого вже було продемонстровано. При цьому слід пам'ятати, що ентропія утворення S^0_f [Дж/(моль·К)] чи S_f [Дж/К] навіть простих, навіть дуже твердих речовин більше нуля.

I. Нехай має місце реакція:



де А, В, D та Е – позначення хімічних речовин, а **a**, **b**, **d** та **e** – стехіометричні коефіцієнти при них, а також відомі ентропії утворення за стандартних умов: $S^0_{f,A}$, $S^0_{f,B}$, $S^0_{f,D}$ та $S^0_{f,E}$. Тоді ентропія реакції

$$\Delta S^0_r = (dS^0_{f,D} + eS^0_{f,E}) - (aS^0_{f,A} + bS^0_{f,B}).$$

За знаком результат ΔS^0_r може бути:

- а) > 0 – система спрощується;
- б) $= 0$ – система структурно незмінна;
- в) < 0 – система ускладнюється;

II. Потрібно порівняти стабільність чи хімічну активність речовин А і В, якщо відомо, що $S_{f,A}^0 > S_{f,B}^0$. Речовини будуть тим стабільніше чим менше $S_{f,A}^0$, і тим активніше, чим вище $S_{f,A}^0$, отже більш активною буде речовина А, а більш стабільною – речовина В.

III. Раніше відзначалось, що в ізольованій та адіабатній системах уся робота здійснюється за рахунок зв'язаної енергії. При цьому:

$$\delta A_{in} = \delta A_t = -d(TS), \text{ де } d(TS) = TdS + SdT.$$

Однак, δA_{in} відповідає значенню $dU = 0$. Оскільки відповідно до закону Гей-Люсака – Джоуля U залежить лише від T , то при $dU = 0$ значення $dT = 0$, тобто $T = const$, і тоді $\delta A_{in} = -TdS$. Отже робота такої системи здійснюється лише за рахунок трансформації структури.

Якщо $\delta A_{in} = Vdp$, то $Vdp = -TdS$, тобто знаки dp та dS – протилежні: $(p_k - p_0) = -(S_k - S_0) = (S_0 - S_k)$.

Для випадку $\delta A_{ex} = -TdS - SdT$, де $\delta A_{ex} = pdV$, маємо: $pdV + SdT = -TdS$, де обидві величини, dV та dT , протилежні за знаком до dS або сума $pdV + SdT$ повинна бути додатньою.

Тоді, якщо $dV < 0$, то $|pdV| < |SdT|$, якщо ж $dT < 0$, то $|pdV| > |SdT|$. Випадок $dV < 0$ та $dT < 0$ не може бути реалізовано жодною системою.

Аналіз замкненої та відкритої систем.

Значення характеристичних функцій цих систем:

$$dF_r = dU_r - TdS_r; \quad \text{та} \quad dG_r = dH_r - TdS_r;$$

Фізичний зміст значень ΔU_r , ΔH_r , ΔF_r , ΔG_r та ΔS_r наступний:

- $\Delta U_r = (\Delta U_0 - U_k)$ – визначає зміну T сист.: T зростає, якщо $\Delta U_r, > 0$;
- ΔH_r – визначає теплообмін із навколишнім середовищем: система ендотермічна, якщо $\Delta H_r > 0$, система екзотермічна, якщо $\Delta H_r < 0$;
- ΔF_r – визначає можливість перебігу процесу без виконання зовнішньої роботи, процес можливий, якщо $\Delta F_r < 0$;
- ΔG_r – визначає можливість перебігу процесу в будь-якій, у тому числі й у відкритій системі, процес можливий, якщо $\Delta G_r < 0$;
- ΔS_r – визначає характер структурних змін у системі: система ускладнюється, якщо $\Delta S_r < 0$, спрощується при $\Delta S_r > 0$.

У вихідних характеристичних функціях навіч конкуренція між температурним та ентропійним (для ΔF_r) та між тепловим та ентропійним (для ΔG_r) чинниками. Можливі варіанти співвідношень значень ΔH_r та ΔS_r подано у таблиці 5.5 для відкритих систем.

Таблиця 5.5. Основні характеристичні функції та умови перебігу реакцій для відкритих систем.

ΔH_r	ΔS_r	ΔG_r	Умови	Приклад
< 0, екзотер- мічний процес	> 0 (спроц.)	< 0	За $\forall T$	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
	< 0 (ускладн.)	< 0; > 0	$T < T_p; T > T_p$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
> 0, ендотер- мічний процес	> 0 (спроц.)	< 0; > 0	$T > T_p; T < T_p$	$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
	< 0 (ускладн.)	> 0	За $\forall T$	$3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$

Студентам рекомендуємо самостійно скласти аналогічну таблицю для замкнених систем. Крім того радимо скласти подібні таблиці для ізольованих і адіабатних систем, де чинники змінюються.

У будь-якому випадку проведений аналіз дозволяє виділити процеси можливі чи неможливі за будь-якої температури, а також процеси, мож-ливі в обмеженому температурному діапазоні.

Визначимо цей діапазон, для чого виділимо температуру рівноваги у відкритих системах:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r = 0 \rightarrow \Delta H_r = T_p\Delta S_r, \text{ тобто } T_p = \Delta H_r / \Delta S_r$$

З таблиці 5.5 очевидно, що шуканий діапазон відповідає $T > T_p$; $T < T_p$ (див. Рис. 5.9.(а) і (б)).

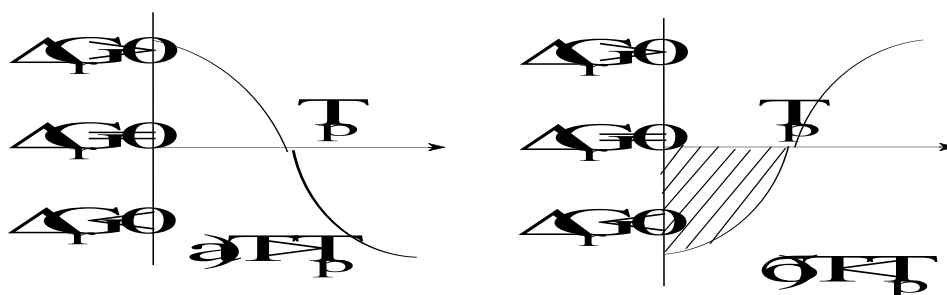


Рис.5.9. Залежність $\Delta G_r = f(T)$ для

a) $\Delta H_r > 0$; $\Delta S_r > 0$;

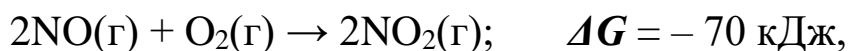
б) $\Delta H_r < 0$; $\Delta S_r < 0$.

Тоді робочий діапазон для випадку $T > T_p$ буде $T \in]T_p; + \infty]$ для $T < T_p$, $T \in [- \infty; T_p[$.

Тема 6. ХІМІЧНА КІНЕТИКА. ХІМІЧНА РІВНОВАГА.

КАТАЛІЗ. ХІМІЧНА КІНЕТИКА.

Для відповіді на найважливіше для хіміка питання – перебігатиме чи не перебігатиме та чи інша реакція? – необхідно оцінити можливість її перебігу не лише з точки зору термодинаміки, але й також одержати про її швидкість, її кінетику. Про принципову здійсненність процесу судять за значенням зміни енергії Гібса у системі. Однак це значення нічого не говорить про реальну можливість перебігу реакції у даних конкретних умовах, не дає ніякої уяви про швидкість і механізм процесу. Наприклад, взаємодія оксиду азоту (II) із киснем:



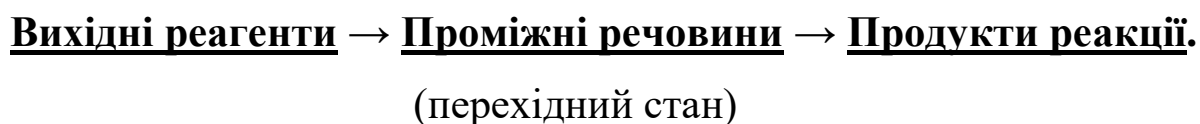
перебігає дуже швидко при кімнатній температурі, у той час як реакція:



що характеризується значно більшим зменшенням енергії Гібса, за звичайних умов практично не перебігає. Суміш водню з киснем зберігає ся при кімнатній температурі без помітної взаємодії дуже тривалий час, але у присутності каталізатора чи при 700°C процес перебігає практично миттєво (з вибухом).

Таким чином для повного опису хімічної реакції необхідно знати також закономірності її перебігу за часом, тобто її швидкість і детальний механізм. Швидкість і механізм хімічних реакцій вивчає хімічна кінетика.

Перебіг будь-якої реакції можна подати схемою:



Виявлення та дослідження перехідного стану, що не має ніякого значення для обчислення ΔH_r , ΔS_r і ΔG_r процесу, але визначає швидкість реакції є складною проблемою, оскільки проміжні продукти вдається виділити та дослідити досить рідко. У більшості випадків механізм процесу й, особливо, характер перехідного стану є результатом більш чи менш правдоподібної гіпотези.

Вихідним та наріжним поняттям хімічної кінетиці є **поняття про швидкість хімічної реакції**.

Швидкість хімічної реакції дорівнює зміні кількості речовини за одиницю часу в одиниці реакційного простору. У залежності від типу хімічної реакції (гомогенна чи гетерогенна) змінюється характер реакційного простору. Гомогенною реакцією називається реакція, що перебігає в однорідному середовищі (одній фазі). Гетерогенні реакції перебігають на межі поділу фаз, наприклад твердої та рідкої, твердої та газоподібної, двох рідких, що обмежено змішуються, тощо.

Реакційним простором гомогенних реакцій є об'єм, заповнений реагуючими речовинами. Оскільки відношення кількості речовини до одиниці об'єму називається концентрацією (C), то **швидкість гомогенної реакції** дорівнює зміні концентрації продуктів чи вихідних речовин за часом. Розрізняють **середню та миттєву** швидкості реакції.

Середня швидкість реакції $\langle \nu \rangle$ визначається за формулою:

$$\langle \nu \rangle = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad (6.1.)$$

де C_2 та C_1 концентрації вихідної речовини (чи продукту реакції) у моменти часу t_2 та t_1 . Якщо у рівнянні стоїть концентрація вихідної речовини, яка зменшується, то перед відношенням має стояти мінус,

якщо ж у рівнянні розглядається концентрація продукту, яка з часом зростає, то має бути плюс.

Концентрація вихідної речовини (C) в залежності від хімічної природи взаємодії може змінюватися з часом як лінійно, та і відповідно до більш складних закономірностей (параболічних, гіперболічних, експоненційних, тощо). Для лінійної залежності середня швидкість однозначно характеризує перебіг процесу (Рис.6.1(а)), оскільки вона визначається тангенсом кута нахилу прямої до осі часу ($\Delta C/\Delta t = \text{tg}(\alpha)$).

Для нелінійної залежності концентрації від часу (Рис. 6.1(б)) середня швидкість є грубим наближенням, оскільки в інтервалі часу $t_2 - t_1$, вона не залишається сталою.

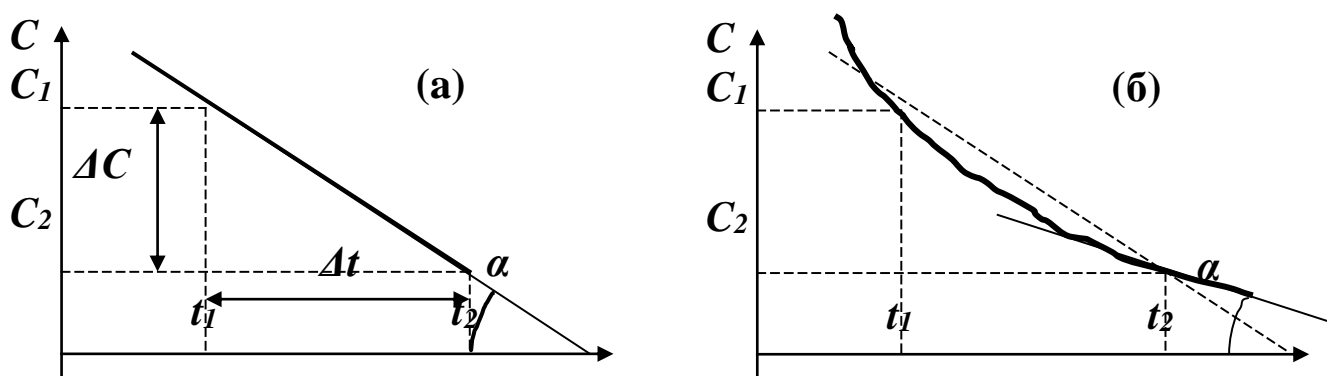


Рис.6.1. Залежність концентрації реагуючої речовини від часу для лінійного (а) та нелінійного (б) процесів.

Чим менше інтервал часу Δt , тим ближче значення середньої швидкості процесу до її істинного значення у момент часу t . У граничному випадку $\Delta t \rightarrow 0$ одержимо:

$$v = \frac{dC}{dt} \quad (6.2)$$

Таким чином, істинна швидкість реакції (v) дорівнює першій похідній від концентрації за часом і визначається тангенсом кута

нахилу дотичної до графіка $C = f(t)$ у точці, що відповідає даному моментові часу $dC/dt = tg(\alpha)$.

Швидкість реакції вважається завжди додатною, тому похідна концентрацій вихідних речовин береться зі знаком мінус, а продуктів реакції – зі знаком плюс.

З визначення швидкості реакції випливає, що швидкість реакції у SI має одиницю вимірювання $[\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$, однак також використовуються й інші одиниці вимірювання $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$, $[\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$, $[\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{хв}^{-1}]$, тощо.

На швидкість реакції впливає багато чинників: концентрація реагентів, температура, природа реагуючих речовин, тиск (для реакцій із газами), каталізатори. Окрім того на перебіг реакцій впливають: форма та матеріал посудини (для ланцюгових реакцій), ступінь подрібнення реагентів (для гетерогенних реакцій), природа розчинника для реакцій у розчинах, швидкість перемішування, освітлення та інші дії електромагнітних полів.

Основний закон хімічної кінетики – закон діючих мас.

Норвезькі хіміки К.Гульдберг і П.Вааге у 1879 році запропонували загальний вираз кінетичної форми закону діючих мас, який базується на положенні, що швидкість реакції визначається ймовірністю зіткнення реагуючих частинок.

Згідно закону діючих мас швидкість необоротної реакції:



що перебігає при сталій температурі у гомогенному середовищі та в одну стадію, пропорційна добуткові концентрацій реагуючих речовин, узятих у ступенях їхніх стехіометричних коефіцієнтів:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (6.4.)$$

де C_A та C_B – концентрації реагуючих речовин, а a та b стехіометричні коефіцієнти у даному рівнянні реакції; k – коефіцієнт пропорційності, який було визначено як константу швидкості реакції. Рівняння (6.4.) називається кінетичним рівнянням реакції (6.3.)

Фізичний зміст константи швидкості стає зрозумілим, якщо прийняти, що $C_A = C_B = 1$ моль/л, тоді $v = k$, тобто константа швидкості – це швидкість реакції при концентраціях реагуючих речовин рівних одиниці. Константа швидкості реакції k не залежить від концентрації реагентів, але залежить від їхньої природи та температури.

Межі застосування закону діючих мас.

Закон є справедливим:

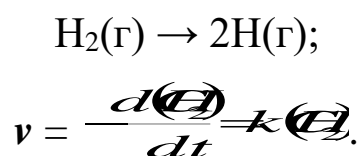
- 1) для найпростіших реакцій, тобто таких що перебігають в одну стадію; якщо реакція перебігає у кілька стадій, то загальна швидкість реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії;
- 2) для реакцій, що перебігають у газовій фазі, лише у межах застосовності законів ідеальних газів;
- 3) для реакцій, що перебігають у розчинах, тільки при великих розведеннях (низьких концентраціях) розчинених речовин.

Молекулярність реакції.

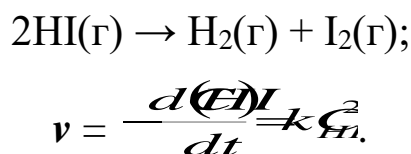
Хімічні реакції поділяють на елементарні (одностадійні) та складні (багатостадійні).

Механізм реакції описується таким поняттям як молекулярність реакції. Число молекул, яке беру участь у елементарному акті хімічної взаємодії, називається *молекулярністю реакції*.

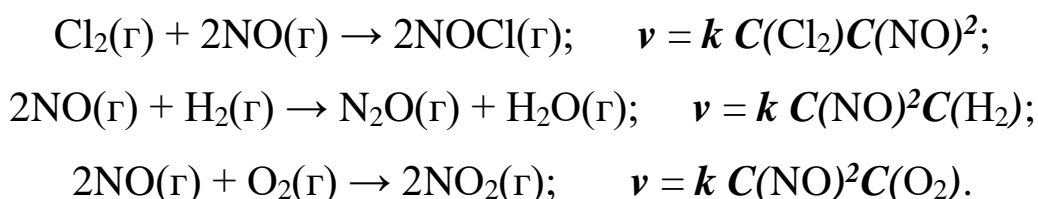
Мономолекулярна реакція – реакція, в елементарному акті якої бере участь одна молекула. Наприклад:



Бімолекулярна реакція – реакція, в елементарному акті якої беруть участь дві молекули, наприкл.:



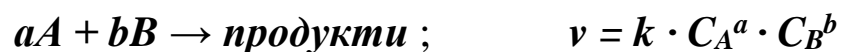
Тримолекулярна реакція – реакція, в елементарному акті якої беруть участь три молекули, наприклад:



Тримолекулярні реакції дуже рідкісні, оскільки одночасне зіткнення трьох молекул дуже мало ймовірне. Молекулярності реакцій вище трьох невідомі. Молекулярність реакції являє собою молекулярно-кінетичну характеристику системи.

Порядок реакції.

Поняття про порядок реакції впливає з формально-кінетичного опису. Показник ступеню концентрації реагуючої речовини у кінетичному рівнянні:



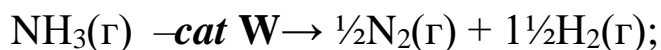
Коефіцієнти a та b називаються порядками реакції за даною речовиною A чи B , відповідно. *Загальним порядком* хімічної реакції чи просто порядком реакції називається величина, що дорівнює сумі показників ступенів концентрацій реагентів у кінетичному рівнянні реакції (для даної реакції ця величина дорівнює $a + b$).

Для простих гомогенних реакцій, що перебігають в одну стадію порядок і молекулярність співпадають. *Для складних реакцій*, які перебігають у декілька стадій, у яких можуть брати участь не лише молекули, а й іони, вільні радикали, активні комплекси, *порядок реакції з молекулярністю чисельно не співпадає*.

У випадку складних реакцій рівняння реакції лише фіксує вихідний та кінцевий стани системи, не розкриваючи механізму процесу. Для багатостадійних реакцій порядки реакцій за реагентами, як правило не співпадають зі стехіометричними коефіцієнтами, а загальний порядок не дорівнює сумі стехіометричних коефіцієнтів. У випадку складних реакцій різноманітні елементарні стадії накладаються одна на одну, даючи складну концентраційну залежність швидкості.

Кінетичне рівняння вигляду (6.4.) не має універсального характеру: не завжди швидкість реакції є ступеневою функцією концентрації, іншими словами, не завжди існує порядок реакції. Останній має фізичний зміст молекулярності лише для елементарних реакцій. В усіх інших випадках це емпіричний параметр, що показує залежність швидкості сумарного процесу від концентрацій реагентів.

Тому існують реакції нульового порядку, наприклад каталітичний розклад аміаку на поверхні вольфраму:



$$v = k;$$

розклад NH_3 відбувається на поверхні каталізатора (W) й швидкість розпаду NH_3 не залежить від його концентрації в об'ємі. З цієї ж причини бувають реакції дробового порядку, наприклад, при багатостадійних процесах, якщо найбільш повільні стадії мають різний порядок, але їхні швидкості співрозмірні. Наприклад швидкість реакції $\text{CO}(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{r})$ описується емпіричним рівнянням:

$$v = kC(\text{CO})C(\text{Cl}_2)^{3/2},$$

згідно з яким порядок реакції за Cl_2 становить $3/2$, а загальний порядок реакції дорівнює $5/2$. Причиною порушення простої залежності (6.4.) є участь у реакції її продуктів, наприклад, у якості каталізаторів. Прикладом такої реакції може слугувати синтез бромоводню: $\text{H}_2(\text{r}) + \text{Br}_2(\text{r}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{r})$, яка спочатку описується рівнянням: $v = kC(\text{H}_2)C(\text{Br}_2)^{1/2}$, а потім, коли утворюються значні кількості бромоводню:

$$v = k_1 C(\text{H}_2)C(\text{Br}_2)^{3/2}/(k_2C(\text{Br}_2) + C(\text{HBr})).$$

Експериментальна оцінка формального порядку має велике значення у хімічній кінетиці, оскільки дозволяє припустити ймовірний механізм перебігу реакції.

Особливості кінетики гетерогенних реакцій.

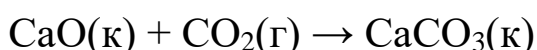
Гетерогенні реакції йдуть на поверхні поділу фаз, яка й слугує реакційним простором (поверхнею). Тому першою особливістю

кінетики цих реакцій є вплив площі реакційної поверхні на швидкість реакції. Якщо сумарна площа поверхні дорівнює S , то загальна швидкість гетерогенної реакції першого порядку описується рівнянням:

$$v = kCS, \quad (6.5.)$$

де C – концентрація реагенту (газоподібного чи рідкого).

Одиниці вимірювання швидкості та константи швидкості гетерогенної реакції відрізняються від одиниць вимірювання відповідних величин гомогенної реакції. Одиниця вимірювання швидкості гетерогенної реакції – $[\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}]$, константи швидкості реакції першого порядку – $[\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}]$. Якщо у реакції безпосередньо бере участь тверда речовина (або інша рідка фаза), то у кінетичне рівняння не входить його концентрація оскільки вона є сталою. Роль твердого тіла у кінетиці відображують шляхом введення у кінетичне рівняння площі поверхні цього тіла, на якій іде реакція. Наприклад, кінетика гетерогенної реакції:



описується рівнянням:

$$v = k C(\text{CO}_2)S.$$

Іноді важливо знати питому швидкість реакції віднесену до одиниці площі реакційної поверхні, яка для реакції першого порядку описується рівнянням: $v = v/S = kC$. В одиницю вимірювання питомої швидкості реакції входять одиниця вимірювання площі, наприклад $[\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}]$.

Швидкість деяких гетерогенних реакцій не залежить від концентрації реагентів у розчині, але в ході реакції зменшується їх

концентрація у зоні реакції C_S у порівнянні з їх концентрацією в об'ємі C_V з-за витрати реагентів. Тому у рівняння швидкості реакції входить концентрація реагента реакції C_S :

$$v = k C_S S \quad \text{або} \quad v_S = k C_S.$$

Тому швидкість гетерогенної хімічної реакції залежить від швидкості підведення реагентів у зону хімічної реакції, що є другою особливістю цих реакцій.

Механізм хімічних реакцій.

Знання кінетичних рівнянь та їхніх констант дуже корисне для розуміння **механізму** хімічних реакцій, тобто послідовностей перебігу найпростіших (елементарних) стадій утворення короткоживучих проміжних частинок (інтермедіатів) реакції. Визначення механізмів хімічних реакцій є найважливішим фундаментальним завданням хімії.

Усі реакції можна поділити на прості та складні. Прості реакції перебігають в одну стадію та називаються *одностадійними*. Складні реакції йдуть або послідовно (багатостадійні реакції), або паралельно, або послідовно-паралельно. У свою чергу, у кожній стадії реакції може брати участь одна молекула, дві молекули чи три молекули.

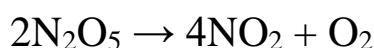
Одностадійні реакції. Відносно невелике число реакцій перебігає в одну стадію. До одностадійних реакцій відносяться, наприклад,

- реакції дисоціації: $H_2 \rightarrow 2H$; $Cl_2 \rightarrow 2Cl$; $2HI \rightarrow H_2 + I_2$;
- взаємодія йоду та водню: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$;
- взаємодія двооксиду азоту з воднем та озоном:
 $2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$; $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$.

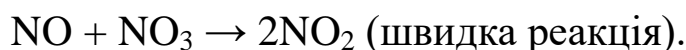
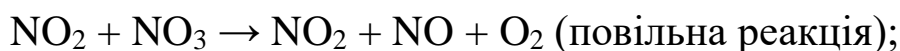
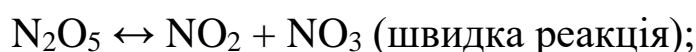
Одностадійні реакції, як і складні, перебігають через утворення активованого комплексу.

Складні реакції. До складних відносяться реакції, що перебігають послідовно (через кілька стадій) або паралельно. Більшість реакцій є багатостадійними.

Послідовні реакції – пов’язана система реакцій, у яких продукт попередніх стадій витрачається у наступних. Наприклад реакція:



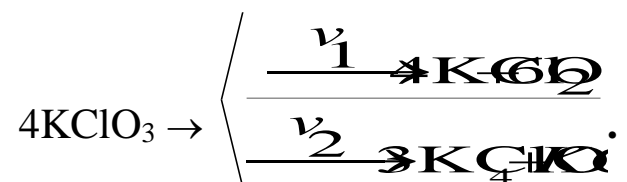
перебігає через наступні стадії:



Швидкість лімітуючої реакції (друга стадія) визначає швидкість усієї складної реакції, що розглядається. Швидкість даної реакції дорівнює:

$$v = k C(\text{N}_2\text{O}_5).$$

Паралельні реакції – пов’язана система реакцій, що мають одні й ті ж вихідні реагенти, але відмінні продукти реакції. Наприклад реакція розкладу KClO_3 може йти двома паралельними шляхами:



Кожна з реакцій мономолекулярна (в одиничному акті розкладу бере участь одна формульна одиниця KClO_3). Таким чином $v_1 = k_1 C(\text{KClO}_3)$, $v_2 = k_2 C(\text{KClO}_3)$. Сумарна ж швидкість процесу v становитиме:

$$v = v_1 + v_2 = (k_1 + k_2) C(\text{KClO}_3).$$

Спряжені реакції. Якщо з одним і тим же реагентом одночасно взаємодіє дві чи більше речовин, то такі реакції називаються спряженими, наприклад:



У деяких випадках спряження реакцій може викликати їх прискорення. Прискорення може бути спричинене утворенням інтермедіатів у перебігу однієї з реакцій, які прискорюють іншу реакцію. Наприклад:



HI безпосередньо не взаємодіє з H_2CrO_4 .

Спряження реакцій може впливати на термодинаміку процесів. Наприклад, якщо для реакцій: $A + B \rightarrow AB; \Delta G_1 > 0;$



$|\Delta G_2|$ буде більше $|\Delta G_1|$, то у цих умовах стає можливим перебіг першої реакції, оскільки енергія Гібса сумарної реакції буде менше нуля:



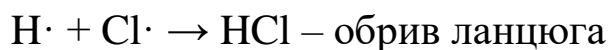
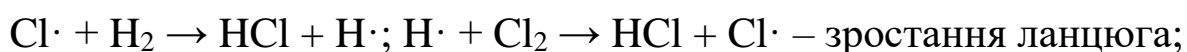
Багато біохімічних реакцій, особливо у живих організмах перебігають за механізмом спряжених хімічних реакцій.

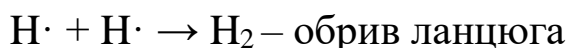
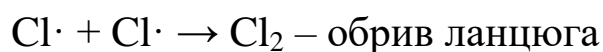
Ланцюгові реакції – пов'язана система складних реакцій, що перебігають послідовно, паралельно та спряжено з участю вільних радикалів. Швидкість їх залежить від природи та об'єму посудини, для деяких із них характерний поріг тиску, нижче якого реакція не відбувається. За певних умов реакція прискорюється лавиноподібно. Вперше ідею про можливість ланцюгового механізму висловив

російський вчений М.О.Шилов у 1905 році. Великий внесок у розробку теорії ланцюгових реакцій внесли М.М.Семенов (Росія) та С.Гіншельвуд (Велика Британія).

Ланцюгові реакції починаються зі стадії ініціювання, тобто утворення активних частинок – вільних радикалів. Вільні радикали являють собою уламки молекул, що мають неспарені електрони. Деякі вільні Радика-ли є стабільними речовинами за звичайних умов, наприклад $\cdot\text{ClO}_2$, $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$, тощо (вільним бірадикалом є навіть молекула кисню), інші – при підвищених температурах, наприклад, атоми галогенів, лужних металів, треті – не існують у вигляді вільних частинок, наприклад, $\cdot\text{OH}$ $\cdot\text{CH}_3$. Вільні радикали прийнято позначати крапкою поставленою поруч із хімічним символом, наприклад $\text{Cl}\cdot$, $\text{O}\cdot$, $\text{HO}\cdot$, $\text{HS}\cdot$.

Стадії, через які проходять ланцюгові реакції є наступними: зародження (ініціювання) ланцюга, ріст (розвиток) ланцюга, обрив ланцюга. Внаслідок утворення активних частинок – вільних радикалів, ланцюгові реакції перебігають швидше реакцій, що йдуть за звичайними механізмами. Утворення вільних радикалів (ініціювання) відбувається у підсумку впливу на систему світла, більш жорсткого електромагнітного випромінювання, тепла, тощо. Наприклад ланцюгова реакція взаємодії хлору та водню може починатися внаслідок дії світла на молекули хлору:





Якщо у перебігу ланцюгової реакції замість одного народжується два чи більше радикалів, то число радикалів росте швидше внаслідок розгалуження ланцюга і, коли реакція набуває найбільшого прискорення, відбувається вибух.

До ланцюгових реакцій належить і горіння палива, тобто реакція з киснем, що перебігає з виділенням теплоти та світловим випромінюванням. У двигунах внутрішнього згорання ланцюговий характер реакції горіння може викликати мікробибухи (детонацію), для їхнього попередження до пального додають антидетонатори, на яких відбувається обрив ланцюгів. За певних умов горіння водню та інших видів палива також може призвести до вибуху. За ланцюговим механізмом перебігають багато реакцій полімеризації, реакцій окислення, галогенування, високотемпературного розкладу вуглеводнів, тощо.

Вплив температури на швидкість реакції.

Правило Вант-Гофа. Підвищення температури прискорює більшість хімічних реакцій. Згідно правила Вант-Гофа при підвищенні температури на 10 градусів (Цельсія чи Кельвіна) швидкість багатьох реакцій збільшується у 2 – 4 рази:

$$\frac{v_2}{v_1} = e^{\frac{\gamma}{10}} \quad (6.7.),$$

де v_2 та v_1 – швидкості реакції при температурах T_2 та T_1 ; γ – температур-ний коефіцієнт швидкості реакції. Величина температурного коефіцієнту для ендотермічних реакцій, як правило,

вище ніж для екзотермічних ($\gamma_{\text{енд}} > \gamma_{\text{екз}}$). Рівняння (6.7.) можна використовувати лише для наближених розрахунків, оскільки воно має обмежений температурний інтервал застосовності, що буде показано далі.

Рівняння Ареніуса. У 1889 році шведський вчений С.Ареніуса на підставі дослідів вивів рівняння, яке згодом набуло його імені:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.8.),$$

де k – константа швидкості реакції; k_0 – передекспоненціальний множник; e – основа натуральних логарифмів; E_a – стала, що визначається природою реакції та називається енергією активації; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура. Значення E_a для більшості хімічних реакцій лежить у межах 40 – 400 кДж/моль.

Рівняння (6.8.) можна подати у вигляді:

$$\ln(k) = \ln(k_0) - E_a/RT \text{ або}$$

$$\lg(k) = \lg(k_0) - E_a/2,3RT \quad (6.8.a),$$

тоді його можна передати у вигляді графічної залежності, як показано на Рис. 6.2.

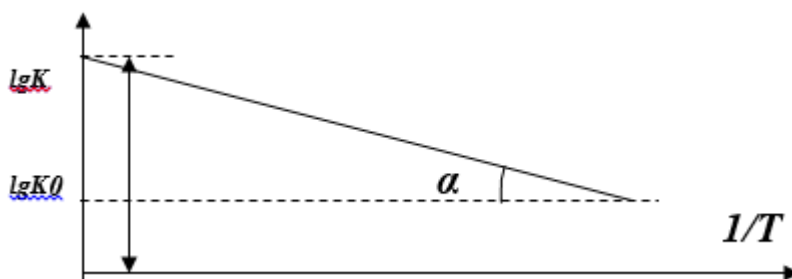


Рис.6.2. Залежність логарифма константи швидкості від $1/T$.

Як впливає з рівняння (6.8.a) та малюнка 6.2:

$$\operatorname{tg}(\alpha) = E_a/2,3R = \Delta \lg(k)/\Delta(1/T) \quad (6.9.).$$

Рівняння Ареніуса дозволяє проводити більш точні розрахунки зміни швидкості реакції зі збільшенням температури, ніж рівняння (6.7.). Якщо відомі константи швидкості для двох температур, то можна визначити енергію активації реакції:

$$\lg(k_1) = \lg(k_0) - E_a/2,3RT_1,$$

$$\lg(k_2) = \lg(k_0) - E_a/2,3RT_2.$$

Віднявши від другого рівняння перше, можемо одержати:

$$\lg(k_2/k_1) = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6.10.)$$

$$\text{або } \ln(k_2/k_1) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6.11.),$$

звідки

$$\frac{\lg(k_2/k_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{E_a}{2,3R} \quad (6.12.).$$

Аналогічне рівняння можна вивести й для швидкостей реакції:

$$\ln(v_2/v_1) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6.13.).$$

З рівнянь (6.7.), (6.10.) і (6.11.) випливає, що γ відповідає k_2/k_1 , а $\Delta T=10\text{K}$, тоді

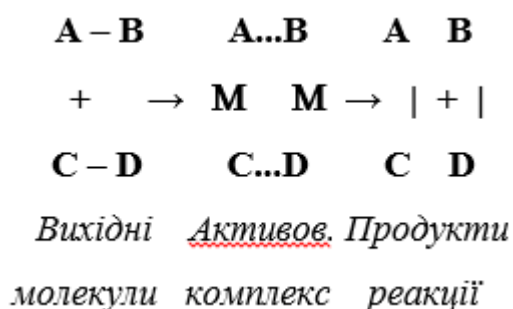
$$\lg\gamma = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6.14.)$$

Розрахунки показують, що γ , який дорівнює 2 – 4, відповідає $E_a = 57 - 114$ кДж/моль для $T_1 = 300$ К та $E_a = 57 - 114$ кДж/моль для $T_2 = 500$ К. Звідси випливає, що правило Вант-Гофа додержується для обмеженого кола реакцій, які перебігають при температурах, близьких до кімнатних.

Отже константа швидкості реакції, а за сталих концентрацій і швидкість реакції зростає зі збільшенням температури за експоненціальним законом. У відповідності з рівнянням Ареніуса константа швидкості (а через неї й швидкість) реакції зменшується зі зростанням енергії активації. Рівняння Ареніуса дозволяє обчислити константи швидкості (та швидкості) реакцій за різних температур.

Енергія активації. Як впливає з рівняння Ареніуса, швидкість хімічної реакції (через її константу) залежить від енергії активації. Що ж таке енергія активації та чому вона впливає на швидкість реакції? Для відповіді на це запитання необхідно хоча б у загальному вигляді розглянути механізм перебігу реакцій.

В перебігу хімічної реакції з одних речовин утворюються інші, отже руйнуються одні хімічні зв'язки й виникають інші, тобто відбувається перерозподіл електронної густини. Якби всі старі хімічні зв'язки в ході реакції зруйнувались відразу, то на це знадобилась би величезна кількість енергії, й реакція б перебігала вкрай повільно. Як показали дослідження, у перебігу реакції система проходить через перехідний стан, іншими словами, через утворення так званого активованого комплексу. Наприк-лад, перебіг реакції $AB + CD \rightarrow AD + BC$, можна подати схемою:



В активованому комплексі старі зв'язки ще не розірвані, але вже послаблені; нові зв'язки намітились, але ще не утворились. Час існування такого комплексу є невеликим (порядку 10^{-13} с). При розпаді комплексу утворюються або продукти реакції, або вихідні речовини.

У будь-якому випадку для утворення перехідного комплексу необхідна енергія. Система у перехідному стані має більш високу енергію ніж у вихідному ($H_{вих.}$) та кінцевому ($H_{кінц.}$) станах (Рис.6.3).

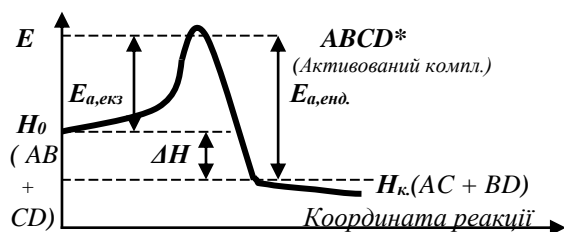


Рис.6.3. Енергетична діаграма реакції з утворенням активованого комплексу.

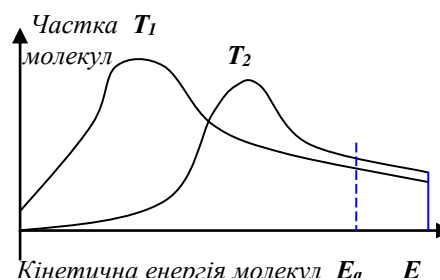


Рис.6.4. Розподіл молекул за енергіями при двох T ($T_2 > T_1$).

Енергія, необхідна для переходу речовин у стан активованого комплексу називається **енергією активації**. Її природу було пояснено Лондоном у 1928 році на підставі методу валентних зв'язків. Енергетичний бар'єр створюється у підсумку взаємного відштовхування хімічно не сполучених атомів. Слід зазначити, що перехідний стан завдяки максимальній енергії є нестійким, тому він не може бути визначений як хімічна сполука у звичайному розумінні (для нього незастосовні у повному обсязі такі поняття, як валентні кути,

міжатомні відстані, тощо). Склад і будова активованих комплексів відомі тільки для небагатьох найбільш ретельно вивчених реакцій.

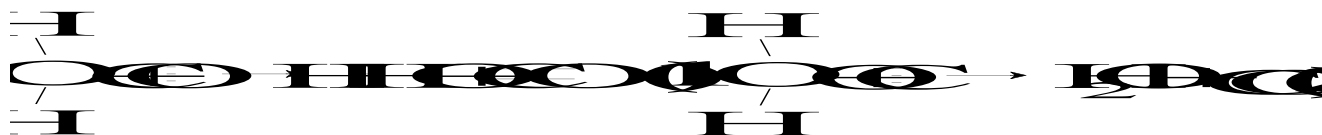
Утворення перехідного стану – процес енергетично більш вигідний ніж повний розпад молекул, що вступають до реакції (для більшості процесів енергія активації дещо менше енергії дисоціації найменш міцного зв'язку в молекулах подібних речовин). Ось чому утворення активованого комплексу властиве для переважної більшості процесів.

Можливість утворення активованого комплексу, а відповідно й хімічної взаємодії, визначається енергією молекул. *Молекула, енергія якої є достатньою для утворення активованого комплексу, називається активною.* Частина таких молекул у системі залежить від температури. Частинки (молекули) у системі розподіляються за енергіями відповідно до складної залежності Максвелла – Больцмана, вигляд якої змінюється зі зміною температури (Рис.6.4). Як видно з малюнку, зі збільшенням температури зростає частка молекул, енергія яких дорівнює, чи вище енергії активації (E_a), відповідно зростає кількість молекул здатних до активних зіткнень із утворенням активованого комплексу, тобто відбувається прискорення реакції. Чим вище енергія активації, тим, відповідно, менше частка частинок, здатних до активної взаємодії. Екзотермічні реакції перебігають із меншою енергією активації ніж ендотермічні (див. Рис. 6.3). Висока енергія активації чи, як інколи кажуть, високий енергетичний бар'єр є причиною того, що багато хімічних реакцій за невисоких температур не перебігають, хоча й принципово можливі ($\Delta G < 0$). Так у звичайних

умовах само-довільно не займається целюлоза, вугілля, гас, сірка, хоча енергія Гібса реакцій окислення цих речовин менша за нуль. За високих температур частка активних частинок досить велика й реакції перебігають швидко.

Отже, енергія активації – це та енергія, яка необхідна для переходу частинок у стан активованого комплексу. Частинки, енергія яких дорівнює, чи вище енергії активації (E_a) називаються *активними*. Зі зростанням температури частка таких частинок, а відповідно й швидкість реакції. Зі збільшенням енергії активації зменшується частка активних молекул, а отже й швидкість реакції.

Передекспоненціальний множник. З рівняння Ареніуса (6.8.) випливає, що $k = k_0$ при $E_a = 0$, що може означати те, що будь-яке зіткнення частинок призводить до хімічної реакції. Кінетична теорія газів дозволяє розрахувати число зіткнень частинок за одиницю часу (Z). Як показує дослід, для більшості молекул $k_0 < Z$, тобто не кожне зіткнення, навіть активних, частинок призводить до реакції, бо є ще одна умова перебігу реакції – певна орієнтація молекул, сприятлива перерозподілові електронної густини. Наприклад при взаємодії CO та H₂O можливі різні орієнтації цих молекул однієї відносно іншої:



У першому випадку орієнтація молекул сприяє, а у другому перешкоджає здійсненню реакції. Тому передекспоненціальний множник включає в себе й чинник орієнтації молекул (імовірнісний чинник) P_{op} :

$$k_0 = ZP_{op} \quad (6.15.); \quad k = ZP_{op} \exp(-E_a/RT) \quad (6.16.).$$

Імовірнісний чинник зменшується зі зростанням числа й складності одночасно реагуючих частинок від десятих частин одиниці до 10^{-9} .

Таким чином, передекспоненціальний множник відображує частоту зіткнень та орієнтацію реагуючих частинок. Принципово можлива реакція перебігає за двох наступних умов: достатньої енергії та належної орієнтації частинок.

Основне рівняння теорії активованого комплексу для константи швидкості:

$$k = k_0 \exp(-\Delta H^*/RT) \exp(+\Delta S^*/RT) \quad (6.17.),$$

де k_0 – число зіткнень за одиницю часу; ΔH^* - зміна ентальпії активації; ΔS^* - зміна ентропії активації при утворенні активованого комплексу.

При співставленні рівняння (6.17.) з рівнянням Ареніуса (6.16.) та за умови, що $\Delta H^* \approx E_a$, розкривається фізичний зміст стеричного чинника P_{op} :

$$P_{op} = \exp(+\Delta S^*/RT).$$

Він відображує вплив зміни ентропії у процесі активації на швидкість реакції.

Оборотні хімічні реакції. Хімічна рівновага.

Умова хімічної рівноваги

Більшість хімічних реакцій не перебігає до кінця. Реакції, які можуть одночасно перебігати у прямому та зворотному напрямках, називаються оборотними. У реакції: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \xleftarrow{k_2} \xrightarrow{k_1} 2\text{HI}$ у початковий момент часу концентрація HI ($C(\text{HI})$) дорівнює нулю, а концентрації H_2

та I_2 дорівнюють вихідним (максимальні) – $C(H_2)_0$ та $C(I_2)_0$. За цих умов реакція перебігає зліва направо та швидкість її визначається виразом:

$$v_{np.} = k_1 C(H_2)_0 \cdot C(I_2)_0.$$

У перебігу реакції, яку ми будемо називати прямим процесом, концентрації вихідних речовин неперервно спадають, й у відповідності з цим швидкість взаємодії водню з йодом зменшується. Одночасно починає зростати концентрація продукту прямої реакції (HI), а, отже зростає ймовірність перебігу зворотної реакції (справа наліво). Швидкість її дорівнює:

$$v_{зв.} = k_2 C(HI).$$

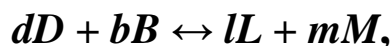
За мірою збільшення концентрації HI швидкість його дисоціації зростає та настає такий момент, коли швидкість прямої та зворотної реакції стануть рівними: $v_{np.} = v_{зв.}$

Такий стан системи, коли в ній перебігають два протилежно спрямованих хімічних процеси з однаковою швидкістю називається станом хімічної рівноваги.

Термодинамічною умовою хімічної рівноваги є рівність нулю енергії Гібса хімічної реакції, тобто $\Delta G = 0$.

Константа хімічної рівноваги.

Умову рівності швидкостей прямого та зворотного процесів для реакції



можна записати у вигляді:

$$k_1 \cdot C^d(D) \cdot C^b(B) = k_2 \cdot C^l(L) \cdot C^m(M);$$

звідки випливає

$$k_1/k_2 = (C^l(L) \cdot C^m(M))/(C^d(D) \cdot C^b(B)).$$

Відношення констант швидкостей k_1/k_2 є також константою:

$$k_1/k_2 = K_p = \text{const.}$$

Тоді:

$$K_p = \frac{C^l(L) \cdot C^m(M)}{C^d(D) \cdot C^b(B)}$$

Константа K_p , яка відображує співвідношення концентрацій компонентів оборотної реакції у стані хімічної рівноваги, називається **константою рівноваги**.

Константа рівноваги – найважливіша характеристика хімічної взаємодії. Її величина дозволяє судити про повноту перебігу реакції. Для необоротних реакцій (таких, що перебігають до кінця) $K_p \rightarrow \infty$, оскільки рівноважна концентрації продуктів у нескінчене число разів перевищують концентрації вихідних речовин. Якщо $K_p \rightarrow 0$, то це свідчить про практично повну відсутність хімічної взаємодії прямого процесу.

Якщо стан системи незмінний за часом, але при зміні зовнішніх умов у системі відбувається необоротний процес, то такий стан називається несправжньою (загальмованою) рівновагою. Так, суміш $\text{H}_2 + \text{O}_2$ за кімнатної температури може необмежено довго знаходитись у незмінному стані. Однак, цей стан не є рівноважним, оскільки зовнішній вплив (наприклад нагрів) призводить до миттєвої взаємодії з утворенням води. Якщо цю систему потім охолодити до попередньої температури, то вона не повернеться до вихідного стану, оскільки новий стан є термодинамічно більш стійким.

На відміну від несправжньої, істинна хімічна рівновага не лише є незмінною з часом за відсутності зовнішньої дії, але й після припинення такої дії система може повернутися до попереднього стану. Класичним прикладом істинної хімічної рівноваги є рівновага у системі $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$. При нагріванні у замкненому об'ємі димер N_2O_4 дисоціює на дві молекули NO_2 . При охолодженні ж система повертається до вихідного стану: з двох молекул NO_2 знову утворюється N_2O_4 . Істинна хімічна рівновага характеризується значенням енергії Гібса рівній нулю ($\Delta G = 0$). При несправжній рівновазі $\Delta G < 0$, тобто не виключено можливості перебігу хімічного процесу.

Константа рівноваги K_p пов'язана зі стандартною енергією Гібса реакції простим співвідношенням:

$$\Delta G^0_T = -RT \cdot \ln(K_p),$$

де R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль · К)); T – термодинамічна температура; K_p – константа рівноваги гомогенної реакції, що перебігає у газовій фазі при температурі T .

Аналогічно для реакцій, що перебігають у рідких розчинах ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$), константа рівноваги K_c пов'язана зі стандартною енергією Гельмгольца реакції співвідношенням:

$$\Delta F^0_T = -RT \cdot \ln(K_c),$$

де K_c – константа рівноваги гомогенної реакції, що перебігає у рідкому розчині при температурі T . У розведених розчинах зміна енергії Гібса практично дорівнює зміні енергії Гельмгольца й тому можна використовувати рівняння:

$$\Delta G^0_T = -RT \cdot \ln(K_p).$$

Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє.

При зовнішньому впливові на систему відбувається зсув хімічної рівноваги, тобто змінюються рівноважні концентрації вихідних речовин і продуктів реакції. Якщо у підсумку зовнішнього впливу збільшуються рівноважні концентрації продуктів реакції, то говорять про зсув рівноваги вправо (праворуч). Якщо у підсумку зовнішнього впливу збільшуються рівноважні концентрації вихідних речовин, то говорять про зсув рівноваги вліво (ліворуч).

Характер зсуву під дією зовнішніх впливів можна прогнозувати, застосовуючи принцип Ле-Шательє, названий на честь французького вченого: ***якщо на систему, що знаходиться у стані рівноваги, спричиняє ся зовнішня дія, то рівновага зсувається у тому напрямку, який послаблює цю дію.***

Принцип Ле-Шательє випливає із закону діючих мас. Якщо система знаходиться при сталій температурі, то константа рівноваги попри зовнішні впливи залишається незмінною. Тому будь-які зміни рівноважних концентрацій однієї чи кількох речовин призводять до такої зміни рівно-важних концентрацій інших речовин, щоб зберігалась сталість константи рівноваги. Проілюструємо принцип Ле-Шательє на прикладі реакції одержання водню конверсією метану:



$$K_p = ([\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^4)/([\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2)$$

1. Вплив концентрацій компонентів системи. Якщо у систему наприклад додати метан, тобто збільшити його концентрацію, то рівновага у системі порушується. Додавання у реакційну суміш, яка знаходиться у рівновазі одного з компонентів сприяє перебігу тієї реакції, у якій цей компонент витрачається. При цьому прискориться пряма реакція, що призведе до збільшення концентрацій продуктів реакції CO_2 та H_2 та зменшенню концентрації водяної пари, тобто рівновага зсунеться вправо. Процес перебігатиме до тих пір, поки не встановиться нова рівновага. Нові рівноважні концентрації усіх компонентів будуть такими, щоб константа рівноваги не змінилась. Якщо у систему ввести додаткову кількість диоксиду карбону, то у відповідності до принципу Ле-Шательє рівновага зсунеться вліво.

2. Вплив загального тиску в системі. Якщо у підсумку реакції змінюється число молів газоподібних речовин, то зміна загального тиску у системі викликає зсув рівноваги. Збільшення загального тиску системі викликає зсув рівноваги у бік тої реакції, яка супроводжується зменшенням числа молів газоподібних речовин, оскільки вона супроводжується зменшенням тиску. Для розглянутої рівноважної системи збільшення тиску повинно зсувати рівновагу вліво (ліворуч кількість молів газів дорівнює 3, праворуч така сума дорівнює 5).

3. Вплив температури. Зі збільшенням температури рівновага зсувається у бік ендотермічних реакцій, тобто реакцій, перебіг яких забезпечує поглинання теплоти, у підсумку чого зменшується зовнішній вплив. Реакції, що супроводжуються виділенням теплоти,

перебігають більш повно при охолодженні. У розглянутій системі збільшення температури викликає зсув рівноваги праворуч.

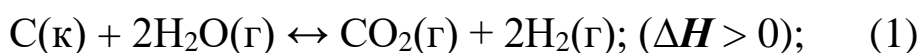
Отже, принцип Ле-Шательє дозволяє прогнозувати вплив різних зовнішніх чинників на реакційну систему. Принцип зсуву рівноваги є застосовним лише до систем, що знаходяться у стані істинної рівноваги. Тому в конденсованих, особливо твердофазних, системах, процеси у яких часто загальмовані, застосування цього принципу є обмеженим.

Рівновага у гетерогенних системах.

Ми розглянули хімічну рівновагу в гомогенних системах. Але багато хімічних реакцій перебігає на межі розділу фаз, тому так важливо розуміти закономірності хімічної рівноваги у гетерогенних системах, фазової та інших видів рівноваги на межі розділу двох фаз.

Умова хімічної рівноваги у гетерогенних хімічних реакціях.

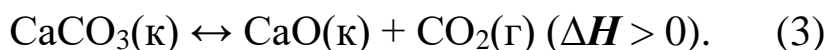
Хімічні реакції, що перебігають на межі розділу двох фаз називаються гетерогенними. Якщо швидкості прямої та зворотної гетерогенних реакцій стають однаковими, то настає хімічна рівновага у гетерогенній системі. Прикладами гетерогенних хімічних рівноваг можуть слугувати рівноваги при пароводяній конверсії карбону:



при відновленні оксидів металів воднем:



чи при термічному розкладі карбонату кальцію:



Як і для будь-якої хімічної рівноваги, умовою гетерогенної хімічної рівноваги є рівність енергії Гібса нулю: $\Delta G = 0$.

Константа рівноваги.

Для зазначених вище реакцій константи гетерогенної хімічної рівноваги виражаються за допомогою наступних рівнянь:

- для пароводяної конверсії карбону:

$$K_p = \frac{C_p(\text{CO}) C_p(\text{H}_2)}{C_p(\text{H}_2\text{O})}$$

- для відновлення оксиду металу:

$$K_p = \frac{C_p(\text{H}_2)}{C_p(\text{H}_2\text{O})}$$

для термічного розкладу карбонату кальцію:

$$K_p = C_p(\text{CO}_2).$$

Як видно, у рівняння констант гетерогенної хімічної рівноваги не входять концентрації твердих речовин, що беруть участь у прямій та зворотній реакціях. Це правило є основною особливістю гетерогенної хімічної рівноваги.

Оскільки пряма та зворотна реакції перебігають на одній і тій же поверхні розділу фаз, то площа поверхні розділу фаз також не входить до виразу констант рівноваги.

Константа гетерогенної хімічної рівноваги залежить від температури. Вона зростає зі збільшенням температури у випадку ендотермічної прямої реакції ($\Delta H > 0$) та зменшується зі збільшенням температури у випадку екзотермічної прямої реакції ($\Delta H < 0$).

Принцип Ле-Шательє. Гетерогенна хімічна рівновага підпорядковується принципіві Ле-Шательє, При підвищенні

температури гетерогенна хімічна рівновага зсувається у бік ендотермічної реакції: наприклад при пароводяній конверсії карбону та при термічному розкладі карбонату кальцію рівновага (з підвищенням T) зсуватиметься праворуч.

При підвищенні загального тиску рівновага зсуватиметься у напрямку зменшення числа молів газоподібних речовин: для першої та другої реакцій рівновага при зміні тиску не зсувається, бо число молів газоподібних речовин у лівій та правій частинах однакове; для третьої реакції при підвищенні загального тиску, рівновага зсувається ліворуч, бо у лівій частині відсутні газоподібні речовини, а у правій наявний 1 моль CO_2 .

При підвищенні концентрацій газоподібних вихідних речовин рівновага зсунеться праворуч (реакції 1 та 2), при підвищенні концентрацій газоподібних продуктів реакції рівновага зсунеться ліворуч (реакції 1, 2 та 3). Таким чином, *тверді вихідні речовини та тверді продукти реакції не впливають на зсув гетерогенної хімічної рівноваги.*

Поняття про каталіз.

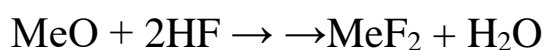
Гомогенний та гетерогенний каталіз.

Каталізом називається явище зміни швидкості реакції під впливом невеликих добавок специфічних речовин, кількість яких у підсумку реакції не змінюється. У каталітичних процесах швидкість основної реакції може і збільшуватись і зменшуватись. Відповідно до цього каталітична дія може бути додатною і від'ємною. Речовини, які

прискорюють реакцію називаються каталізаторами, а які уповільнюють – інгібіторами.

Для каталітичних реакцій властиві деякі особливості. Як правило, каталізатор вводиться у систему в дуже невеликих кількостях порівняно із масою реагентів. Тим не менш, ефективність дії цих малих домішок є незвичайно високою. У підсумку реакції каталізатор залишається у хіміч-но незмінному стані й не витрачається, тобто участь каталізатора у реакції не відображується загальним стехіометричним рівнянням. Однак, фізично каталізатор змінюється. Наприклад, кристалічний MnO_2 у процесі каталітичного розкладу хлорату калію ($KClO_3$) перетворюється у дрібнодисперсний порошок. Ці зміни свідчать про те, що в ході реакції на певних стадіях каталізатор вступає у взаємодію з реагентами, а по закінченні реакції відтворюється у вихідному хімічному вигляді.

Нерідко один із продуктів реакції слугує каталізатором, що прискорює цю реакцію. Наприклад, сухий фтороводень практично не діє на метали та оксиди. Але у процесах із оксидами на кшталт:



поява молекул води (каталізатор) різко прискорює реакцію зліва направо. Такі реакції, коли каталізатор є продуктом самої реакції, називаються автокаталітичними. Типові кінетичні криві зміни швидкості та нагромадження продуктів реакції подано на Рис. 6.5.

Для оборотної реакції каталізатор не зсуває рівноваги та не впливає на константу рівноваги, а лише прискорює процес досягнення

рівноважного стану. Поблизу цього стану каталізатор у рівній мірі впливає на швидкість прямої та зворотної реакцій.

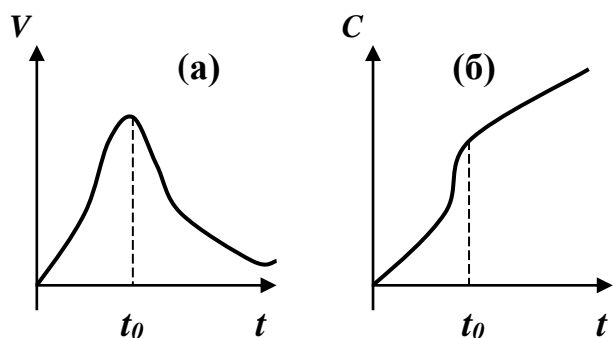


Рис.6.5. Кінетичні криві зміни

швидкості (а) і нагромадження продуктів (б) автокаталітичної реакції.

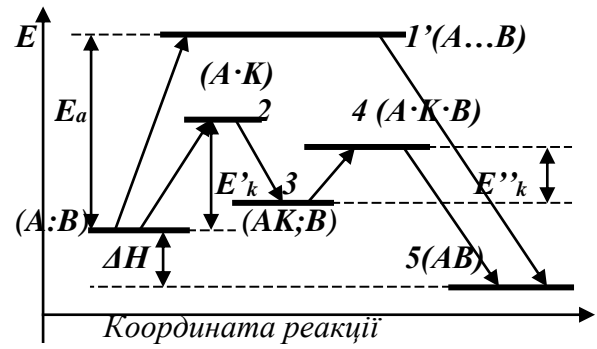


Рис.6.6. Енергетична

діаграма дії каталізатора.

Дія каталізатора зводиться до зниження енергії активації за рахунок утворення проміжних нестійких асоціатів, які у подальшому розпадаються на продукти реакції з виділенням каталізатора у хімічно незміненому вигляді. На Рис. 6.6 подано зміну енергії системи без каталізатора К ($A + B \leftrightarrow AB$) та з його участю ($A + K \leftrightarrow AK$; $AK + B \leftrightarrow AB + K$).

Рівень 1 відповідає енергії суміші вихідних компонентів $A + B$; рівень 1' – енергії активованого комплексу при взаємодії без каталізатора. Різниця енергій цих рівнів являє собою енергію активації прямої взаємодії E_a .

Рівень 2 відповідає енергії активованого комплексу при взаємодії $A + K \leftrightarrow AK$. Рівень 3 відображує енергію проміжного стану AK , причому $2 - 1 = E'_k$. Обмінний розклад проміжної сполуки з

компонентом В, що перебігає через активний комплекс 4 з енергією активації $4 - 3 = E''_k$ призводить до утворення продукту реакції та виділення каталізатора. Якщо енергії активації E'_k та E''_k менше енергії E_a , то непрямий шлях виявляється кінетично більш вигідним, ніж пряма взаємодія. Оскільки тепловий ефект реакції не залежить від шляху процесу ($\Delta H = const$), константа рівноваги залишається сталою згідно виразу:

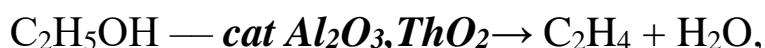
$$K = A \cdot \exp(-\Delta H/RT).$$

Це підтверджує, що каталізатор не зсуває рівновагу, а лише прискорює її досягнення.

Активність каталізатора сильно залежить від присутності сторонніх речовин, дія яких може бути подвійною: підвищувати активність каталізатора або знижувати її. Речовини, що не мають каталітичної активності, але збільшують активність каталізатора називаються *проторами* чи *активаторами*. Так, наприклад, каталізатори синтезу аміаку (Fe, Mo, W, Ni, Co) значно активуються у присутності важкоплавких оксидів (Al_2O_3 , MgO, Cr_2O_3). Речовини, що сприяють зниженню активності каталізатора, аж до повної її втрати, називаються *каталітичними отрутами*. При взаємодії отруту із каталізатором утворюються малоактивні продукти, які не мають каталітичної дії. Це явище називається отруєнням каталізатора. В залежності від стабільності утворених продуктів отруєння буває оборотним і необоротним. При оборотному отруєнні активність каталізатора можна відновити пропусканням свіжих порцій реакційної

суміші. При необоротному отруєнні потрібна повна регенерація каталізатора чи його заміна.

Окрім здатності прискорювати реакції, багато каталізаторів мають властивість селективності (вибірковості). За участі каталізаторів реакції можуть перебігати вибірково, тобто зі збільшенням виходу певних продуктів. Наприклад, етанол у присутності оксидів алюмінію та торію розкладається на етилен і воду:



А у присутності заліза, нікелю, срібла чи міді на ацетальдегід і водень:



Механізми каталітичної взаємодії є дуже складними, різноманітними та дуже рідко точно встановленими.

При гомогенному каталізі усі взаємодії, включно із проміжними стадіями, перебігають в одному середовищі (у газовій чи рідкій фазі). При гетерогенному каталізі каталізатор і реагуючі речовини знаходяться у різних фазах і каталітична реакція перебігає на межі розділу фаз. При цьому каталізатор звичайно буває твердим і на його поверхні відбуваються усі проміжні взаємодії. Реагуючі речовини знаходяться у рідкій чи газовій фазі.

Прикладом достатньо добре вивченої гомогенної каталітичної реакції може слугувати нітрозний спосіб одержання сірчаної кислоти. У процесі її одержання диоксид сірки поглинається розчином оксидів азоту в концентрованій сірчаній кислоті (нітрозною) та окисляється у цьому розчині за схемою:



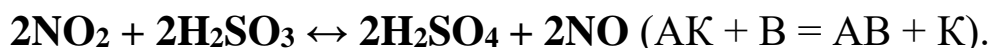
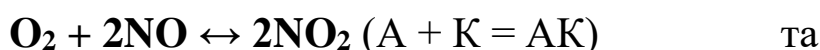
Процес окислення йде при цьому значно швидше ніж при прямому окисленні диоксиду сірки. Це пов'язано з каталітичною активністю нітрози, зумовленою утворенням нестабільної проміжної сполуки – нітрозилсірчаної кислоти за рівнянням:



Цю рівновагу при високих температурах зсунуто вліво, а при охолодженні – вправо. У процесі окислення диоксиду сірки нітрозою утворює ся оксид азоту, що виділяється з нітрози (у якій він погано розчинний), й частково окислюється киснем повітря. Регенерована таким чином суміш оксидів азоту знову повертається у процес. У наведеному прикладі поволі перебігаючий процес прямого окислення:



Замінюється двома швидко перебігаючими процесами з участю каталізатора:



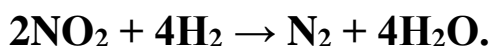
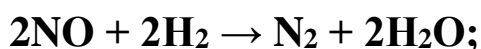
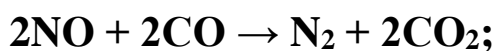
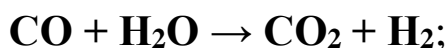
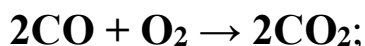
Для гомогенного каталізу розроблено теорію проміжних сполук, основні положення якої: **1)** каталітична взаємодія перебігає через утворення метастабільної проміжної сполуки каталізатора з реагентами; **2)** проміжна сполука утворюється за оборотною реакцією, яка перебігає з великою швидкістю; **3)** розклад проміжної сполуки є лімітуючої стадією каталітичного процесу.

На відміну від гомогенного для гетерогенного каталізу нема єдиної теорії, що дозволяє описати всі явища, що спостерігаються. Особливість гетерогенних каталітичних реакцій полягає в утворенні на

твердій поверхні каталізатора хемосорбованих (на активних центрах) комплексів, які не здатні існувати індивідуально й не можуть бути названі проміжними сполуками. Хемосорбційні комплекси одного з реагентів у подальшому вступають у взаємодію з компонентами реакційної суміші, утворюючи продукти реакції та звільнюючи активні центри поверхні. Характер взаємодії у значній мірі залежить від електронної структури твердого каталізатора. З цієї точки зору, активні метали з їхніми легко рухливими електронами звичайно схильні до утворення міцних поверхневих комплексів і тому каталітично малоактивні. Діелектрики з незначною концентрацією вільних електронів погано утворюють поверхневі комплекси й тому також не відзначаються каталітичною активністю. А на поверхні напівпровідників і малоактивних металів, які характеризуються проміжними значеннями концентрації електронів на поверхні, добре утворюються метастабільні асоціати, чим і визначається їхня висока ката-літична активність. Так, наприклад, промочування V_2O_5 сульфітами лужних металів при каталітичному окисленні пояснюється різким збільшенням електронної концентрації, а отже й електричної провідності оксидів ванадію (V), який сам по собі має малу концентрацію вільних електронів.

Підбір каталізаторів для тих чи інших реакцій – справа дуже складна, оскільки необхідні активні, стабільні, а інколи й селективні каталізатори. Окрім того важливу роль відіграє їхня вартість. Наприклад при підборі каталізаторів нейтралізації вихлопних газів

самоходів необхідно було забезпечити селективний перебіг реакції окислення CO та вуглеводнів і відновлення NO та NO₂:



Каталізатори не повинні прискорювати реакції окислення SO₂ до SO₃ та відновлення NO до NH₃. Крім того каталізатори повинні бути стійкими до каталітичних отрут, наприклад до свинцю, що входить до складу антидетонаційних домішок до бензину. Останню задачу розв'язати поки ще не вдалося, тому нейтралізатори, що випускаються можуть застосовуватись лише на самоходах, що працюють на бензині без домішок сполук свинцю. У якості каталізаторів нейтралізації вихлопів використовуються комплекси, наприклад Al₂O₃ та CuO з Pt та Pd або Rh.

До найбільш поширених промислових каталізаторів відносяться Pt, Pd, Rh, Fe, Ni, CuO, RuO₂, V₂O₅, NiO, Fe₂O₃, ZnO, SiO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, Ag₂O, алюмосилікати. Їх використовують для одержання аміаку, азотної та сірчаної кислот, метанолу, водню, хлору, етилену та інших продуктів хімічної промисловості, при крекінгу вуглеводнів, гідруванні жирів, то-що. Подальше розширення застосування каталітичних процесів і поліпшення каталізаторів забезпечить економію енергії та сировини. Наприклад, застосування нового каталізатора у реакції синтезу метанолу дозволило знизити тиск у 10 разів, а температуру з

350 до 270°C. Вже зараз каталіз використовується у розв'язанні екологічних задач, наприклад при очистці викидів самоходів та очистці стічних вод. Надалі застосування каталізаторів сприятиме також створенню екологічно чистих, маловідходних, ресурсозберігаючих технологій. Важливе значення має розв'язання задачі збільшення терміні служби каталізаторів, які з плином часу можуть змінювати хімічний та фазовий склад, а також дисперсність.

Дисперсні системи.

Дисперсними системами називаються системи, які утворюються при рівномірному розподілі (диспергуванні) однієї речовини в іншій. Слово дисперсний від латинського *dispergere* – розсіювати, подрібнювати. Дисперсне середовище буває рідким, газоподібним і твердим. У різних агрегатних станах може знаходитись і диспергована речовина. Наприклад, глина (диспергована речовина) у воді (дисперсне середовище). За ступенем дисперсності (у залежності від розміру частинок) дисперсні системи поділяються на:

1) грубодисперсні системи. До них відносяться аерозолі, піни, емульсії, суспензії.

2) тонкодисперсні системи. До них відносяться колоїдні системи. Якщо речовину дисперговано до розмірів молекул і йонів, то утворюються істинні розчини.

Тема 7. РОЗЧИНИ.

Розчинами називаються багатоконпонентні системи змінного складу. В залежності від фазового стану розчини можуть бути твердими, рідкими та газоподібними. Газоподібним розчином (газовою

сумішшю), наприклад, є повітря. Морська вода найбільш поширений на Землі рідкий розчин. До твердих розчинів відносяться багато металевих сплавів

Найбільше практичне значення мають рідкі розчини. У розчинах розрізняють розчинник і розчинену речовину. Під *розчинником* розуміють той компонент розчину, початковий агрегатний стан якого не змінюється при утворенні розчину. Наприклад цукор у воді: розчинник – вода, оскільки її агрегатний стан не змінився при утворенні розчину, розчинена речовина – цукор. В інших випадках розчинником вважається той компонент, якого більше.

Розчини займають проміжне положення між механічними сумішами та хімічними сполуками. Хімічна природа кожного з компонентів у розчинах зберігається. До того ж завдяки відсутності у розчинів сталості складу вони наближаються до механічних сумішей. З хімічними сполуками розчини споріднює однорідність, а також енергетичні ефекти, що супроводжують процеси розчинення.

Перші ґрунтовні роботи з властивостей розчинів належать М.В.Ломоносову. Ним також було намічено програму дослідження розчинів, що зберігла актуальність і донині.

Процес розчинення. Типи розчинів.

Процес розчинення пов'язаний із дифузією, тобто із самодовільним розподілом частинок однієї речовини між частинками іншої.

Процес розчинення речовин у воді відбувається наступним чином: під впливом полярних молекул води від поверхні кристалу

відриваються окремі молекули чи йони, які завдяки дифузії рівномірно розподіляються повсьому об'ємові розчинника. Відрив молекул чи йонів від поверхні кристалу спричинюється, з одного боку, їхніми власними коливальними рухами, з іншого – тяжінням із боку молекул розчинника. Процес розчинення – це самодовільний процес, тому у його підсумку відбувається зменшення енергії Гібса ($\Delta G < 0$) та збільшення ступеню неупорядкованості системи ($\Delta S < 0$). Одночасно із процесом розчинення відбувається зворотній процес – процес кристалізації. Молекули чи йони, що перейшли до розчину, віддаляючись від поверхні ще не розчиненого кристалу, знову притягуються до нього та входять до його складу. Цей процес перебігає тим швидше, чим більша концентрація розчину. Із плином часу у розчині встановлюється динамічна рівновага:

ОСАД \leftrightarrow РЕЧОВИНА У РОЗЧИНІ

При цьому за одиницю часу стільки ж молекул переходить у розчин, скільки й виділяється з розчину. Швидкість розчинення дорівнює швидкості осадження:

$$v(\text{розч.}) = v(\text{осадж.}) \quad (\Delta G = 0).$$

Система знаходиться у стані істинної рівноваги. Розчин стає *насиченим*. У такому розчині безмежно довго можуть співіснувати без жодних змін розчин та надлишок розчинюваної речовини.

Пересичені розчини – це розчини, концентрація яких вище концентрації насичених розчинів за даної температури.

Ненасичений розчин – це розчин, що містить за даної температури менше розчиненої речовини ніж потрібно для насичення.

Ненасичені розчини бувають розведені та концентровані. Вони відрізняються за концентрацією розчиненої речовини.

Концентровані розчини – це розчини з високою концентрацією розчиненої речовини. Вони часто близькі до стану насичення.

Розведені розчини – це розчини з малою концентрацією розчиненої речовини.

Способи виразу концентрації речовин

Концентрацією розчину називається кількість розчиненої речовини, що міститься у певній масовій чи об'ємній кількості розчину чи розчинника.

Масова частка (ω) – це відношення маси розчиненої речовини ($m_{\text{реч.}}$) до загальної маси розчину ($m_{\text{р-ну}}$):

$$\omega = (m_{\text{реч.}}/m_{\text{р-ну}}) \cdot 100\%;$$

коли відомі об'єм і густина розчину, то маса розчину $m_{\text{р-ну}} = \rho \cdot V$.

Мольна частка (N_i) – це відношення кількості розчиненої речовини (чи розчинника) до суми кількості молів усіх речовин, що знаходяться у розчині. Наприклад у системі, що складається з розчинника та єдиної розчиненої речовини, мольна частка останньої (N_2) дорівнює $n_2/(n_1 + n_2)$, а мольна частка розчинника $N_1 = n_1/(n_1 + n_2)$, де n_1 і n_2 – відповідно кількості молів розчинника та розчиненої речовини.

Молярна концентрація (C_M) – це відношення кількості розчиненої речовини (n) до об'єму розчину (V):

$$C_M = n/V = m/(M \cdot V),$$

де n і m – відповідно кількість і маса розчиненої речовини, а M – її молярна маса.

Наприклад $C_M = 1,5$ моль/л.

Еквівалентна молярна концентрація (C_{eq}) – це відношення еквівалентної кількості розчиненої речовини (n_{eq}) до об'єму розчину (V):

$$C_{eq} = n_{eq}/V = m/(E \cdot V),$$

де n_{eq} і m – відповідно кількість еквівалентів і маса розчиненої речовини, а E – її еквівалентна маса.

Наприклад $C_{eq} = 0,1$ моль/л.

Моляльна концентрація (μ) – це відношення кількості розчиненої речовини (n) до маси розчинника: $\mu = n/m_{p-ка} = m_{реч.}/(M \cdot m_{p-ка})$, де $m_{p-ка}$ – маса розчинника, а M – молярна маса розчиненої речовини.

Наприклад $\mu = 0,5$ моль/кг.

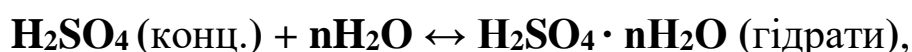
Титр – масова кількість розчиненої речовини в одному мілілітрі розчину.

Хімічна (гідратна) теорія розчинів Д.І. Менделєєва.

Д.І.Менделєєв вивчав розчини протягом 20 років. У 1887 році внаслідок узагальнення дослідних даних було опубліковано роботу “Дослідження водних розчинів за питомою вагою”. На підставі експериментальних даних він висунув припущення, що у процесі розчинення частинки розчиненої речовини взаємодіють із молекулами розчинника – води. При цьому утворюються нетривкі хімічні сполуки – гідрати. Гідратну теорію Д.І.Менделєєва пізніше було ровинено

роботами І.О.Каблукова, В.О.Кистяковського. Згідно із сучасною теорією розчинів – розчинення є фізико-хімічним процесом, у перебігу якого взаємодіють молекули розчиненої речовини з молекулами розчинника, утворюючи нетривкі сполуки – сольвати. Процес утворення сольватів називається сольватацією, а якщо розчинник вода, то утворення гідратів називається гідратацією.

Так, наприклад, для H_2SO_4 цю взаємодію можна записати:



де $n = 1, 2, 3, 4$. Внаслідок екзотермічної ($\Delta H < 0$) реакції утворюються нетривкі сполуки, частина з яких знаходиться у стані дисоціації.

Кристалогідрати та кристалосольвати.

Іноді гідратна вода так міцно утримується молекулами розчиненої речовини, що при виділенні останньої з розчину, вона входить до складу кристалів. Кристалічні утворення, що містять у своєму складі воду називаються *кристалогідратами*, а вода, що міститься в них кристалізаційною. Наприклад: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Кристалічні утворення, що містять у своєму складі молекули розчинника називаються, за аналогією *кристалосольватами*.

Теплові ефекти розчинення.

Процес розчинення завжди супроводжується тепловим ефектом. Це пояснюється тим, що при розчиненні відбуваються наступні процеси:

1. Зміна фазового стану (руйнування кристалічної решітки, якщо розчиняється тверда речовина; поглинання газу рідиною). На цей процес тепло витрачається. Позначимо його $\Delta H_{ф.н.}$ (ентальпія фазового

переходу).

2. Процес сольватації – розчинена речовина взаємодіє із молекулами розчинника з утворенням сольватів. Цей процес супроводжується виділенням тепла. Позначимо його $\Delta H_{\text{сольв.}}$ (ентальпія сольватації).

Теплота розчинення ($\Delta H_{\text{розч.}}$) – це сума двох теплових ефектів:

$$\Delta H_{\text{розч.}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{сольв.}} \quad (7.1.)$$

Якщо $\Delta H_{\text{ф.п.}} > \Delta H_{\text{сольв.}}$, то $\Delta H_{\text{розч.}} > 0$, тобто процес розчинення супроводжується поглинанням тепла (ендотермічний процес).

Наприклад, розчинення NH_4SCN , KCl , KNO_3 , NH_4Cl .

Якщо $\Delta H_{\text{ф.п.}} < \Delta H_{\text{сольв.}}$, то $\Delta H_{\text{розч.}} < 0$, тобто процес розчинення супроводжується виділенням тепла (екзотермічний процес). Наприклад, розчинення кислот, лугів.

Розчинність.

Розчинністю називається здатність речовини розчинятися у даному розчиннику. Мірою розчинності слугує концентрація її насиченого розчину. Чисельно розчинність може бути виражено тими ж способами, що й концентрацію. Часто її характеризують коефіцієнтом розчинності – числом одиниць маси сухої речовини, що насичують при даній температурі 100 одиниць маси розчиннику.

Розчинність залежить від природи розчиненої речовини, природи розчинника та зовнішніх умов. На жаль, донині нема теорії, за допомогою якої можна було б передбачити та обчислити розчинність, але є правило здобуте багатовіковим досвідом: **“Подібне розчиняється у подібному”**. Речовини з іонним чи ковалентним полярним типом зв'язку ліпше розчиняються у полярних розчинниках (воді, нижчих

спиртах, рідкому аміаку, тощо), неполярні речовини у неполярних розчинниках. Наприклад хлорид натрію добре розчиняється у воді, але не розчиняється у бензолі, йод по-гано розчиняється у воді, але добре – у бензолі.

Розчинність газів із підвищенням температури зменшується, оскільки – це процес екзотермічний та має переважне значення $\Delta H_{\text{сольв.}}$. Із підвищенням тиску розчинність газів збільшується. Це відображує **закон Генрі**: *розчинність газу при сталій температурі прямо пропорційна його парціальному тискові*. Цей закон справедливий при не дуже високих тисках і у відсутності хімічної взаємодії між газом і розчинником.

Розчинність рідини у рідині. При змішуванні рідин, між молекулами яких існують різноманітні види взаємодії, можливі три варіанти розчинення:

- 1) Необмежена змішуваність – змішувані рідини: вода та спирт.
- 2) Обмежена взаєморозчинність – змішувані рідини: вода та етер.
- 3) Практично повна незмішуваність – змішувані рідини: вода й олія.

Розчинність твердих речовин у рідинах. Для більшості твердих речовин розчинність із підвищенням температури збільшується. Це почасти можна пояснити тим, що розчинення твердих речовин супроводжується поглинанням тепла ($\Delta H_{\text{ф.п.}} > \Delta H_{\text{сольв.}}$) та згідно принципу Ле-Шате-льє рівновага зсувається у бік ендотермічної реакції, тобто у бік розчинення. На відміну від газів на розчинність твердих речовин тиск практично не впливає.

Електролітична дисоціація.

На підставі вивчення електропровідності розчинів шведський вчений Сванте Ареніус у 1887 році розробив основні положення теорії електролітичної дисоціації. *Електролітами* називаються речовини, розчини чи розплави яких проводять електричний струм. До електролітів відносяться речовини, у молекулах яких атоми пов'язані йонним або ковалентним полярним зв'язком. До електролітів відносяться солі, розчинні кислоти, луги. Речовини, розчини чи розплави яких не проводять електричного струму називаються неелектролітами (напр. воск, цукор, сірка, тощо).

Електролітична дисоціація – це процес розпаду електроліту на сольватовані йони під дією молекул розчинника.

Сучасний зміст цієї теорії можна звести до трьох наступних положень:

1. Електроліти при розчиненні у воді розпадаються (дисоціюють) на йони – позитивно та негативно заряджені частинки. Властивості йонів відрізняються від властивостей нейтральних атомів. Наприклад металевий натрій (атоми натрію) енергійно взаємодіє з водою з виділенням водню, у той час як іони натрію (у відповідних солях) водню з води не виділяють. Атоми хлору утворюють двоатомні молекули, які отруйні та мають різкий запах. Іони хлору є відносно неотруйними та не мають запаху.

2. Під дією електричного струму йони набувають спрямованого руху: додатно заряджені йони рухаються до катоду, а від'ємно заряджені – до аноду. Тому перші називаються катіонами, а другі –

аніонами.

3. Дисоціація – процес оборотній. Це означає, що паралельно з розпадом молекул на йони (дисоціацією) перебігає процес сполучення йонів у молекули (асоціація, рекомбінація).

Ступінь дисоціації.

Кількісно процес дисоціації характеризується ступенем дисоціації α . Це є відношення числа дисоційованих молекул до загального числа розчинених молекул:

$$\alpha = n/N,$$

де n – кількість молекул, які розпалися на йони, тобто дисоційованих; N – загальне число розчинених молекул.

Ступінь дисоціації виражається у частках одиниці або у відсотках. Якщо $\alpha = 1$, то всі молекули розпались на йони. Ступінь дисоціації HCl дорівнює 91% чи 0,91. Це означає, що зі 100 молекул HCl розпалось на йони 91 молекула, а 9 молекул не розпалось.

Ступінь дисоціації залежить від наступних чинників:

- 1) хімічної природи електроліту та розчинника;
- 2) концентрації електроліту;
- 3) температури.

1 чинник. Різні електроліти мають різну схильність до розщеплення на йони. Наприклад, для розчинів H_2SO_4 и H_2CO_3 однакової молярної концентрації (0,01 моль/л) ступені дисоціації відповідно дорівнюють 58% и 0,17%. Деякі електроліти добре дисоціюють у воді, інші у рідкому аміаку.

2 чинник. По мірі розведення розчину, тобто зі зменшенням

концентрації електроліту ступінь дисоціації збільшується, оскільки йони все більш віддаляються один від іншого та зменшується можливість їхнього зворотнього сполучення у молекули.

3 чинник. З підвищенням температури ступінь дисоціації збільшується. Більшість електролітів розпадається на йони з поглинанням тепла, тобто дисоціація – це ендотермічний процес і згідно з принципом Ле-Шательє при нагріванні рівновага зсувається в бік дисоціації.

У залежності від величини ступеню дисоціації всі електроліти поділяються на: 1) сильні електроліти, $\alpha > 30\%$. До них відносяться:

а) практично всі солі;

б) мінеральні кислоти, наприклад HCl, HBr, HI, HSCN, HNO₃, H₂SO₄, HMnO₄, H₂SeO₄, HClO₄;

в) гідроксиди лужних і лужно-земельних металів: LiOH, NaOH, KOH, Ba(OH)₂, тощо.

2) слабкі електроліти, $\alpha < 3\%$. До них відносяться:

а) практично всі органічні кислоти, деякі мінеральні кислоти, наприклад: H₂CO₃, H₂S, HNO₂, HClO, H₂SiO₃, HCN, H₃BO₃.

б) H₂O, NH₄OH і важко розчинні гідроксиди металів.

Вирізняють також електроліти середньої сили. Їх ступінь дисоціації знаходиться в інтервалі 3 – 30%. До них відносяться: H₃PO₄, H₂SO₃, Mg(OH)₂, однак частіше їх все ж відносять до слабких електролітів.

Слабкі електроліти. Константа дисоціації слабких електролітів.

У розчині слабого електроліту встановлюється рівновага між

молекулами та йонами, тому для них справедливі загальні закони рівноваги. Наприклад, для процесу дисоціації оцтової кислоти можна записати вираз для константи рівноваги:



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

Константа рівноваги, що відповідає дисоціації слабого електроліту називається *константою дисоціації*.

У загальному вигляді:



Застосовуючи закон дії мас, можна записати:

$$K_{\text{ривн}} = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]} \quad (7.2.)$$

Якщо ступінь дисоціації – α , а концентрація електроліту – C , то $[\text{K}^+] = [\text{A}^-] = \alpha C$, где αC – концентрація йонів;

тоді $[\text{KA}] = (C - \alpha C)$ – концентрація недисоційованих молекул.

Підставляючи вирази для $[\text{KA}]$, $[\text{K}^+]$, $[\text{A}^-]$ у рівняння (7.2.), одержимо:

$$K_{\text{ривн}} = \frac{\alpha^2 C^2}{(C - \alpha C)C}$$

Якщо α є дуже малим, тобто $\alpha \ll 1$, тоді:

$$K = \alpha^2 C \quad \text{або} \quad \alpha = \sqrt{K/C} \quad (7.3)$$

Це рівняння виражає закон розведення Оствальда. Воно показує, що при розведенні ступінь дисоціації зростає. Константа дисоціації є величиною, властивою даному електролітові. При сталій температурі в одному й тому ж розчиннику вона є величиною сталою. Ступінь

дисоціації характеризує склад електроліту в розчині тільки даної концентрації та змінює ся з її зміною. Константа дисоціації залежить від хімічної природи електроліту та розчиннику, температури, але не залежить від концентрації. Вона характеризує здатність електроліту розпадатися на йони. Чим більше константа дисоціації, тем легше електроліт розпадається на йони.

Багатоосновні кислоти та багатокислотні основи дисоціюють поетапно. Кожна стадія дисоціації характеризується своєю константою дисоціації.

Наприклад: $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$; перша стадія $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$

$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$; друга стадія $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$

З нерівності $K_1 > K_2$ видно, що дисоціація переважно йде за першою стадією. Орієнтовно можна вважати, що кожна наступна константа дисоціації менше попередньої приблизно у 10^5 разів.

Вплив однойменних іонів на дисоціацію слабких електролітів.

Як зазначалося вище, на стан рівноваги електролітичної дисоціації слабого електроліту впливає концентрація розчину. Зсунути ть рівновагу можна також зміною концентрації одного з іонів, що знаходяться у розчині. Так, введення у розчин $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ ацетату натрію (CH_3COONa) збільшує концентрацію CH_3COO^- , що призведе до зсуву рівноваги дисоціації вліво й пониженню кислотності середовища. Таким чином, введення у розчин слабого електроліту однойменних іонів зменшує його ступінь дисоціації.

Розчини сильних електролітів.

Сильні електроліти у водних розчинах повністю розпадаються на

йони. Внаслідок великого числа йонів у розчині йони взаємодіють один з одним завдяки наявності значних електростатичних сил, що діють між ними. Це призводить до удаваного зменшення ступеню дисоціації, до зменшення електропровідності розчинів сильних електролітів. Тому рівняння закону дії мас незастосовне для сильних електролітів. У 1907 році американський вчений Льюїс вводить поняття про удавану концентрацію – активність.

Активність іону – це та ефективна умовна концентрація його, відповідно до якої він діє у хімічних реакціях (*a*). Активність іону пов'язана з концентрацією рівнянням:

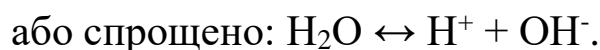
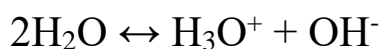
$$a = \gamma C,$$

де γ – коефіцієнт активності, він враховує взаємодію даного йону із навколишнім середовищем, залежить від концентрації та зарядів іонів. У концентрованих розчинах $\gamma < 1$. Для гранично розведених розчинів, де відсутні сили взаємодії йонів із-за їхньої віддаленості один від іншого, $\gamma = 1$, а $a = C$.

Електролітична дисоціація води. Йонний добуток води.

Водневий показник.

Застосуємо закон дії мас для процесу дисоціації води. Чиста вода дисоціює в дуже незначній мірі. Ступінь дисоціації води (α) дорівнює $1,8 \cdot 10^{-9}$, тобто з 550.000.000 молекул дисоціює лише одна. Вода дисоціює як амфотерний електроліт:



Запишемо константу дисоціації води:

$$K_d(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Експериментально встановлено, що $K_d(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$ при 25°C .

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

Позначимо $[\text{H}_2\text{O}] \cdot K_d(\text{H}_2\text{O})$ через $K(\text{H}_2\text{O})$ чи K_w . Величина K_w (добуток концентрації катіонів водню на концентрацію аніонів гідроксилу) називається **йонним добутком води** та є величиною сталою при даній температурі. Знайдемо чому дорівнює величина K_w . Оскільки ступінь дисоціації води дуже малий, то й дуже мала концентрація молекул, що розпалися у порівнянні з концентрацією недисоційованих молекул, тому останню можна вважати сталою та рівною $55,56$ моль/л (число молів води в 1 л при 25°C). Підставляючи це значення у вираз константи дисоціації води, одержуємо при 25°C :

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1,008 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14}.$$

Це дуже важлива величина, оскільки дозволяє для будь-якого розчину знайти концентрації йонів водню та гідроксилу.

Для чистої води $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л. Розчини, у яких концентрація йонів водню дорівнює концентрації йонів гідроксильних груп і дорівнює 10^{-7} моль/л називаються **нейтральними**.

Якщо у воду додати кислоту, то $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л (10^{-6} , 10^{-5} і т.д.), а $[\text{OH}^-]$ стане менше, 10^{-7} моль/л, оскільки $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$. Припустимо $[\text{H}^+] = 10^{-6}$ моль/л, тоді $[\text{OH}^-] = 10^{-8}$ моль/л. Отже, у **кислих** розчинах концентрація катіонів водню більше 10^{-7} моль/л.

Якщо у воду додати луг, то $[\text{H}^+]$ стане менше 10^{-7} моль/л (10^{-8} , 10^{-9} і т.д.). Отже, у **лужних** розчинах концентрація катіонів водню менше

10^{-7} моль/л.

Для зручності кислотність середовища характеризують не такими малими величинами, а користуються так званим водневим показником.

Водневий показник – це від’ємний десятковий логарифм концентрації катіонів водню:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Наприклад: якщо $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/л, то $\text{pH} = 4$ (середовище кисле); якщо $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ моль/л, то $\text{pH} = 9$ – (середовище лужне); Аналогічно означається і *гідроксильний показник* pOH :

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]; \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Якщо $\text{pH} = 7$, то середовище нейтральне;

якщо pH менше 7, то середовище кисле;

якщо pH більше 7, то середовище лужне.

Для багатьох процесів величина pH має велике значення. Так, pH крові здорової людини має суворо певне значення (7,4). Рослини можуть нормально зростати лише за певних значень pH ґрунту. Тому для дуже кислих ґрунтів застосовують метод вапнування ґрунтів. Властивості при-родних вод також сильно залежать від їхнього pH .

Поняття про індикатори.

Для вимірювання **pH** середовища існують різноманітні методи. Наближено кислотність розчину можна визначити при допомозі спеціальних розчинів – індикаторів.

Індикатори – це речовини, забарвлення яких змінюється у залежності від концентрації катіонів водню (**pH** середовища).

Найчастіше у якості індикаторів використовуються лакмус,

метиловий оранжевий та фенолфталеїн.

Властивості деяких індикаторів наведено у таблиці:

<i>Індикатор</i>	<i>Інтервал рН переходу забарвлення</i>	Забарвлення	
		<i>У кислому середовищі</i>	<i>У лужному середовищі</i>
Метиловий фіолетовий	0 – 3	Жовто-зелене	Фіолетово- блакитне
Метиловий оранжевий	3,1 – 4,4	Червоне	Жовте
Лакмус	5 – 8	Червоне	Синє
Фенолфталеїн	8,3 – 10	Безбарвне	Червоне
Індигокармін	12 – 14	Блакитне	Жовте

Більш точно визначають **рН** при допомозі спеціальних приладів – рН-метрів.

Звичайно індикатори – це слабкі органічні кислоти із узагальненою формулою **HInd** чи основи з **IndOH**, молекули та йони яких мають різноманітне забарвлення. При додаванні у досліджуваний розчин індикатори дисоціюють:

HInd ↔ H⁺ + Ind⁻ забарвлення 1 забарвлення 2	IndOH ↔ Ind⁺ + OH⁻ забарвлення 1' забарвлення 2'
--	--

Оскільки процес дисоціації слабких електролітів – процес оборотній, то положення рівноваги у наведених системах залежить від

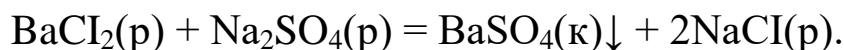
кислотності досліджуваного розчину. У кислих розчинах індикатори, що являють собою слабкі кислоти, у відповідності до принципу Ле-Шательє знаходяться переважно у вигляді молекул і забарвлення розчину відповідає формі індикатора HInd (забарвлення 1). Індикатори, що є слабкими основами, у кислих розчинах, навпаки, будуть знаходитись у своїй іонній формі Ind⁺ (забарвлення 2'). У процесі титрування змінюється концентрація катіонів водню та змінюється співвідношення йонів і молекул індикатора. У певній області значень **pH**, названій областю переходу індикатора, концентрація однієї з форм стане переважною та розчин набуде її забарвлення. Слабкими органічними кислотами є лакмус, фенолфталеїн. Слабка органічна основа – метиловий оранжевий. Вибір індикатора визначається інтервалом **pH**, у якому необхідно підтримувати кислотність досліджуваного розчину.

Йонні реакції.

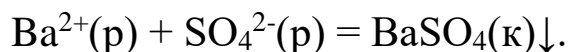
Реакції у розчинах електролітів, що перебігають між іонами, називаються *йонними*.

Йонні реакції завжди перебігають у бік зв'язування йонів, тобто у бік утворення важкорозчинних речовин, легколетких газів, слабких електролітів, комплексних іонів. Якщо жодна з цих сполук не утворюється, то реакція перебігає оборотно й не йде до кінця (правило Бертолле). Йонні реакції виражають сутність реакцій, що перебігають між електролітами у розчинах. Наприклад:

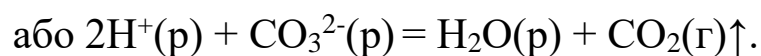
1. *Реакції, що йдуть із утворенням осаду:*



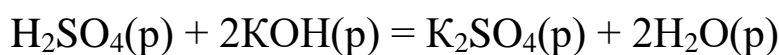
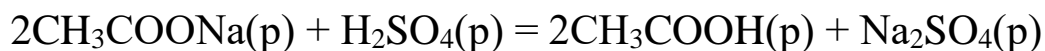
Скорочене йонне рівняння виражає сутність цього процесу:



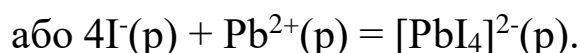
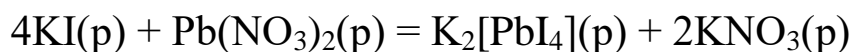
2. Реакції, що супроводжуються виділенням газів (летких речовин):



3. Реакції, що перебігають із утворенням слабких електролітів:



4. Реакції, що йдуть із утворенням комплексного йону:



Гідроліз солей.

Гідроліз у перекладі з грецької мови означає розклад водою. Гідролізові можуть піддаватися хімічні сполуки різноманітних класів: солі, галогенангідриди, естери, аміди, ацеталі, у тому числі й багато природних полімерів: поліцукриди, білки, нуклеїнові кислоти, тощо. У неорганічній хімії розглядають гідроліз солей, тобто обмінну взаємодію йонів солі з іонами води, яка супроводжується зміною концентрації йонів водню та гідроксилу. Необхідною умовою перебігу реакцій гідролізу є можливість утворення хоча б одного слабкого електроліту (кислоти чи основи). Тому гідролізові піддаються солі, утворені:

1. Сильними кислотами й слабкими основами, наприклад:

CuSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, NH_4Cl , тощо (гідроліз за катіоном).

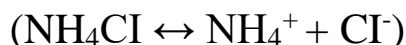
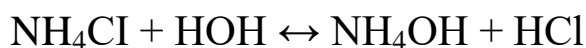
2. Слабкими кислотами та сильними основами, наприклад: Na_2S , CH_3COONa , K_2CO_3 , $\text{Ba}(\text{CN})_2$ тощо (гідроліз за аніоном).

3. Слабкими кислотами та слабкими основами, наприклад: Al_2S_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, тощо (гідроліз за катіоном та аніоном).

Гідролізу не піддаються солі, утворенні сильними кислотами та сильними основами, оскільки ані катіон, ані аніон такої солі з іонами води не дає слабого електроліту, наприклад: KCl , Na_2SO_4

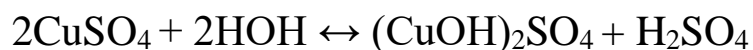
Типові випадки гідролізу.

1. Гідроліз за катіоном:



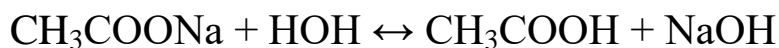
Катіони солі взаємодіють із молекулами води. У розчині з'являється надлишок катіонів водню – середовище кисле, $\text{pH} < 7$.

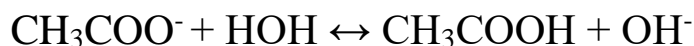
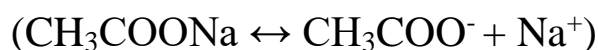
Гідроліз солей багатозарядних катіонів перебігає постадійно, переважно за першою стадією, з утворенням основних солей:



Чим слабша основа, тим у більшій мірі піддається гідролізові, утворена нею сіль.

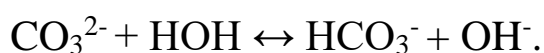
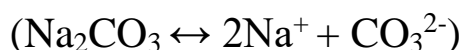
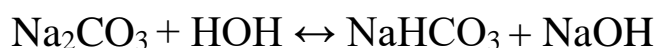
2. Гідроліз за аніоном:





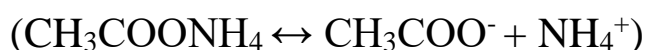
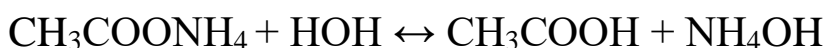
Аніон слабкої кислоти, відповідальний за гідроліз, взаємодіє з молекулами води. У розчині нагромаджуються аніони гідроксилу, середовище лужне, $\text{pH} > 7$.

Гідроліз солей багатоосновних кислот перебігає постадійно, переважно за першою стадією, з утворенням кислих солей.



Чим слабша кислота, тим у більшій мірі піддається гідролізові, утворена нею сіль.

3. Гідроліз за катіоном і за аніоном:



У залежності від співвідношення констант дисоціації, кислоти та основи, що утворюються при гідролізі, розчини солей цього типу можуть мати нейтральну, слабкокислу чи слабколужну реакцію середовища.

Гідроліз деяких солей, утворених дуже слабкими кислотами та осно-вами, є необоротним, наприклад гідроліз сульфідів і карбонатів Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} :



У підсумку гідролізу утворюються осад і газ, тому гідроліз

перебігає практично необоротно, до кінця.

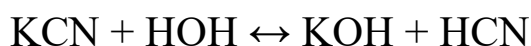
Ступінь і константа гідролізу.

Кількісно процес гідролізу характеризується константою гідролізу (K_2) та ступенем гідролізу (α_2). Ступінь гідролізу показує яка частина молекул розчиненої солі піддається гідролізу. Вона може набувати значень від 0 до 1. Це відношення числа молекул, які піддалися гідролізу, до загального числа молекул солі у розчині.

Ступінь гідролізу залежить від природи солі (природи катіону та аніону), температури, концентрації. У відповідності з принципом Ле-Шательє зі зменшенням концентрації солі, тобто з розведенням ступінь гідролізу збільшується. Процес гідролізу – це ендотермічний процес, тому у відповідності з принципом Ле-Шательє з підвищенням температури гідроліз підсилюється.

Отже для послаблення гідролізу треба готувати концентровані розчини та зберігати їх при низькій температурі, додавати у розчин солі один із продуктів гідролізу.

Константа гідролізу характеризує здатність даної солі піддаватися гідролізу. Чим слабкіше кислота (основа), сіль якої піддається гідролізові, тим більше K_2 , тим у більшій мірі перебігає гідроліз. Наприклад:



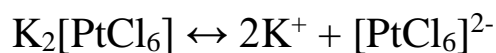
$$K_2 = \frac{[\text{KOH}]}{[\text{KCN}]}$$

Тема 8. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ.

Комплексними або координаційними називаються сполуки, у вузлах кристалічної решітки яких знаходяться агрегати йонів і молекул, здатні до самостійного існування у розчині.

Наукову теорію, яка пояснює будову та властивості координаційних сполук було сформульовано у 1883 році швейцарським хіміком А. Вернером. Згідно із координаційною теорією А.Вернера у молекулі будь-якої комплексної сполуки один з атомів або йонів, найчастіше позитивно заряджений, займає центральне місце й називається **комплексоутворювачем** або центральним атомом (чи йоном). Молекули чи йони, розміщені навколо центрального атома називаються **лігандами** або **адендами**. Вони складають внутрішню (координаційну) сферу. А йони, що не розмістилися у координаційній сфері та знаходяться на дальшій відстані від комплексоутворювача, утворюють зовнішню сферу комплексної сполуки. **Ємність** або **дентатність** ліганду визначається числом місць, які він займає у внутрішній (координаційній) сфері комплексу. Розрізняють монодентатні ліганди (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , N_3^- , NO_2^- , H_2O , NO , CO , тощо), бідентатні (CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , α -амінокислоти, тощо) та полідентатні, існують ліганди зі змінною ємністю (наприклад $S_2O_3^{2-}$ може бути як бідентатним так і монодентатним). Полідентатні ліганди, які утворюють комплекси з центральним атомом стехіометрично моль на моль (незалежно від заряду комплексоутворювача) називаються комплексонами. Число, яке показує скільки координаційних зв'язків утворили ліганди навколо комплексоутворювача називається

координаційним числом (к.ч.). Межі внутрішньої сфери комплексу позначають квадратними дужками. Якщо внутрішня сфера комплексу у значній мірі зберігає стабільність при розчиненні, то йони, які перебувають у зовнішній сфері комплексу легко відщеплюються. Наприклад:



Зовн.	Внутр.	Йонний
сфера	сфера	зв'язок

Координаційна теорія Вернера є наріжною у хімії комплексних сполук і донині. У розвитку хімії комплексних сполук значну роль відіграли праці російських, радянських і українських вчених: Чугуєва, Черняєва, Бабка, Голуба, Скопенка та інших.

Комплексоутворювачами можуть бути атоми або катіони металів, найчастіше d- та f-елементів. Іноді у ролі комплексоутворювачів можуть виступати і неметали: B^{3+} , Si^{4+} , N^{3-} . Лігандами можуть бути негативно заряджені йони кислотних залишків та гідроксилів, нейтральні неорганічні молекули (H_2O , NO , CO , NH_3 , тощо), молекули та радикали багатьох органічних речовин.

Координаційні числа центральних атомів можуть змінюватися у різних комплексних сполуках від 2 до 10. Найчастіше трапляються сполуки із координаційними числами 2, 4 та 6. Оскільки однакові координаційні числа мають різні за своєю природою та електронною будовою комплексоутворювачі, то координаційні числа мають ще й просторову інтерпретацію, наприклад, координаційне число 4 може відповідати тетраедричній та квадратній координації лігандів.

А. Вернер прийшов до висновку, що заряд центрального атома є основним чинником, що впливає на координаційне число. Дуже часто координаційне число дорівнює подвоєному ступеневі окислення комплексоутворювача.

Однак, із цього правила існує чимало винятків. Окрім того, один і той же комплексоутворювача може мати декілька координаційних чисел, наприклад Al^{3+} має координаційні числа 6 і 4. Тобто координаційне число, окрім заряду комплексоутворювача, ще залежить від його електронної будови, радіуса, а також від умов утворення комплексної сполуки.

Ступінь окислення комплексоутворювача розраховують, виходячи з того, що молекула (чи формульна одиниця) в цілому є електронейтральною, тобто сума зарядів усіх частинок, що входять до складу формульної одиниці, дорівнює нулю. Наприклад:



Заряд (ступінь окислення) к.у. – x ;

$$3 \cdot 1 + x + 6 \cdot (-1) = 0; x = 3.$$



Заряд (ступінь окислення) к.у. – x ;

$$x + 4 \cdot 0 + (-2) = 0; x = 2.$$

Заряд комплексного йону дорівнює зарядові йонів зовнішньої сфери з протилежним знаком:

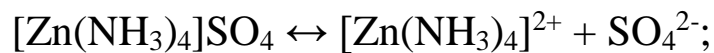


Класифікація комплексних сполук.

I. За характером заряду комплексного йону.

Внутрішня сфера комплексу може бути катіоном, аніоном і не мати заряду, таким чином комплекси поділяються на три типи: катіонні, аніонні та нейтральні.

1) Катіонні комплекси утворюються за рахунок координації навколо позитивно зарядженого комплексоутворювача переважно нейтральних полярних молекул:



2) Аніонні комплекси утворюються за рахунок координації навколо позитивно зарядженого комплексоутворювача переважно аніонів:



3) Нейтральні комплекси утворюються тоді коли сумарний заряд лігандів дорівнює зарядові комплексоутворювача. До нейтральних комплексів належать і сполуки з нульовим зарядом комплексоутворювача, це – карбоніли металів, наприклад $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбонілзалізо.

II. Залежно від природи лігандів комплексні сполуки поділяються на:

1) Аміакати (амінокомплекси) – комплекси, у яких лігандами є молекули аміаку.

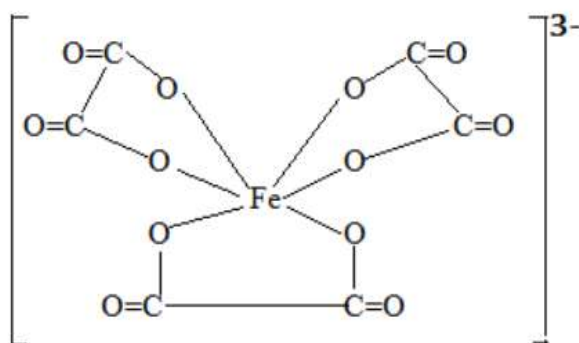
2) Гідрати або аквакомплекси – лігандами є молекули води.

3) Гідроксо- та ацидокомплекси – лігандами виступають аніони гідроксилу (напр. $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$) чи кислотних залишків (наприклад,

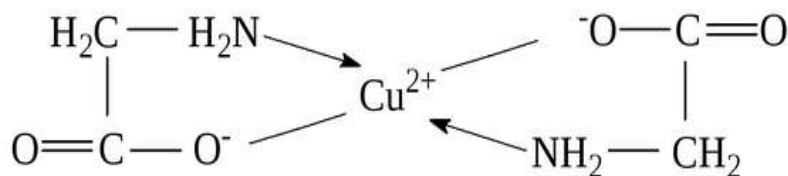
$4\text{KCN} + \text{Fe}(\text{CN})_2 \rightarrow \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$); до ацидо-комплексів належать також комплексні кислоти (наприклад $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$).

4) Змішанолігандні комплекси: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]$.

5) Циклічні або халатні комплекси – комплекси, що містять полідентатні ліганди, які ніби охоплюють атом комплексоутворювача, як якийсь предмет клешня рака. Найпростішими халатними комплексами можна вважати оксалатні комплекси перехідних металів: наприклад триоксалатоферат (III) аніон:



Більш складним прикладом халат є нейтральні внутрішньокомплексні сполуки, зокрема з α -амінокислотами, які містять як звичайні ковалентні так і донорно-акцепторні зв'язки. Прикладом може бути гліцинат міді, який має яскраво-синій колір:



Номенклатура комплексних сполук.

1. Назви катіонних комплексних сполук.

У першу чергу називають аніони зовнішньої сфери. Потім називають комплексний катіон, назву якого починають із лігандів, які перелічують справа наліво. Йони кислотних залишків галогенідних та псевдогалогенідних кислот називають за назвою відповідного галогену (чи псевдо-галогену) із закінченням “о”, залишки більшості кисневмісних кислот містять назву аніона із закінченням “о”, залишок азотистої кислоти має назву “нітро”, а аніон гідроксилу – “гідроксо”. Наприклад: F^- – “фторо”; Cl^- – “хлоро”, Br^- – “бром”, CN^- – “циано”, SCN^- – “родано”, SO_4^{2-} – сульфато; $S_2O_3^{2-}$ – тіосульфато; NO_3^- – “ніtrato”, тощо.

Нейтральні ліганди (молекули) мають такі назви: H_2O – “аква”, NH_3 – “амін”, NO – “нітрозо”, CO – “карбоніло”.

Якщо у внутрішній сфері є кілька однакових лігандів, то перед їхніми назвами ставлять префікси грецьких числівників:

2 – “ди”;	5 – “пента”;	8 – “окта”;
3 – “три”;	6 – “гекса”;	9 – “нона”;
4 – “тетра”;	7 – “гепта”;	10 – “дека”.

Останнім називають комплексоутворювач, даючи його українську чи латинську назву у родовому відмінку, а в дужках зазначають валентність. Наприклад:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – хлорид діаміносрібла (I)

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ – сульфат тетраамініміди (II)

$[CoCl_2(H_2O)(NH_3)_3]Cl$ – хлорид триамінаквадихлорокобальту (III).

2. Назви аніонних комплексних сполук.

Спочатку називають комплексний аніон, спершу перелічивши всі його ліганди, також справа наліво, й назвавши комплексоутворювач латинською назвою із закінченням “ат”. Перед назвою комплексоутворювача ставиться його валентність. Останніми ставлять назви катіонів зовнішньої сфери. Наприклад:

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – гексанітро-(III) кобальтат натрію;

$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – тетраїодо-(II) меркурат калію;

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ – гексахлоро-(IV) платинатна кислота або гексахлоро-(IV) платинат водню.

3. Назви нейтральних комплексних сполук.

Назву комплексної сполуки починають так само з лігандів, після чого йде українська чи латинська назва комплексоутворювача у називному відмінку, закінчується назва валентністю центрального атома. Наприклад:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ – тетрахло-діамінплатина (IV);

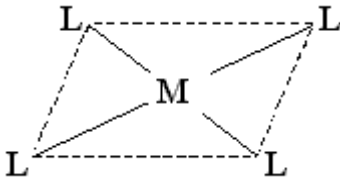
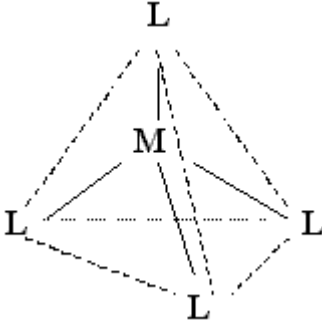
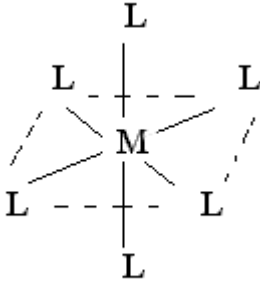

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбоніл-залізо (0).

Ізомерія комплексних сполук.

У комплексних сполук вирізняють наступні види ізомерії: геометрична, оптична, гідратна, іонізаційна та ін.

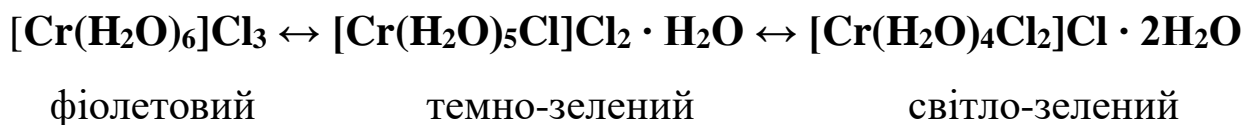
1) *Геометрична ізомерія* має місце при різних варіантах просторового розташування лігандів у внутрішній сфері. Якщо для координаційного числа 2 існує лише один варіант розташування лігандів – лінійний, то для координаційного числа 4 існує вже два способи симетричної координації: тетраедр та квадрат.

Окрім різних геометричних просторових конфігурацій при наявності різних лігандів (у випадку хоча б двох лігандів відмінних від більшості) можлива просторова цис-транс-ізомерія та оптична ізомерія у випадку чотирьох різних видів лігандів.

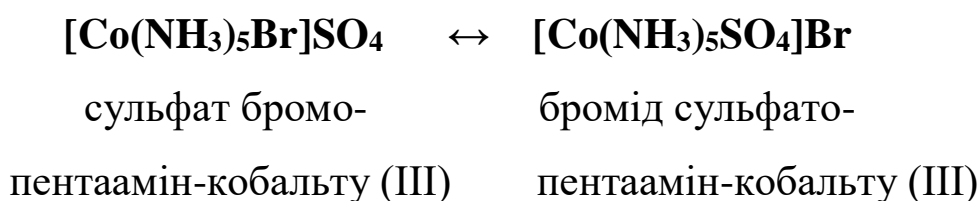
Координаційне число	Геометрична конфігурація
2	Лінійна $L-----M-----L$
4	Плоска, квадратна 
4	Тетраедрична 
6	Октаедрична  

Просторові ізомери відрізняються за кольором, розчинністю, дипольним моментом, реакційною здатністю.

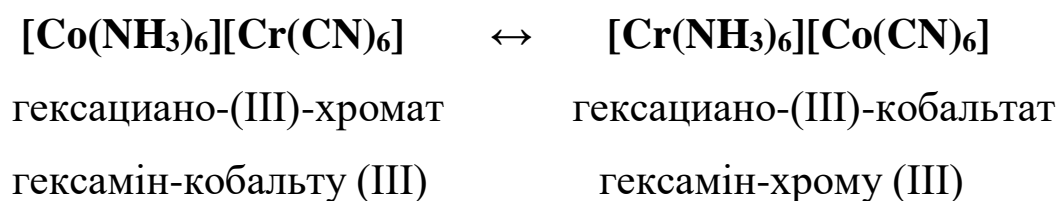
2) *Гідратна ізомерія* має місце при переході води із внутрішньої сфери у зовнішню. Наприклад хлорид гесааквахрому (III) ізомеризується:



3) *Йонізаційна ізомерія* визначається відмінним розподілом іонів між внутрішньою та зовнішньою сферами. Наприклад:



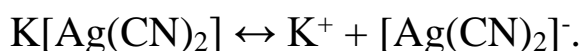
4) *Координаційна ізомерія* пов'язана з обміном внутрішніми сферами між двома комплексоутворювачами у випадку комплексних аніона та катіона. Наприклад:



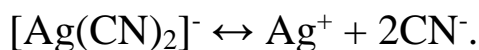
Дисоціація комплексних сполук.

Константи нестійкості комплексних іонів.

У розчині комплексні сполуки дисоціюють як сильні електроліти на комплексний іон та йони зовнішньої сфери:



Це є рівняння первинної дисоціації комплексної сполуки. Комплексний іон також у певній мірі дисоціює. Це є вторинна дисоціація:



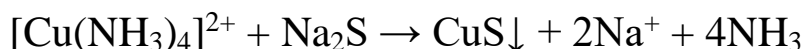
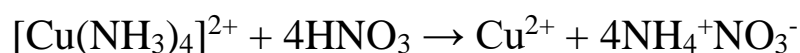
Для цього оборотнього процесу можна написати константу рівноваги, яка у даному випадку називається константою нестійкості комплексного йону:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[A^+][C]^{n_2}}{[Ag(C)]}$$

Чим менше константа нестійкості, тим більш стійкою є комплексна сполука.

Руйнування комплексів.

Зруйнувати комплексний іон можна наступними способами: 1) нагріванням; 2) додаванням реагентів, що дають осад, газу чи слабкі електроліти навіть із невеликою кількістю йонів чи молекул, що утворюються при дисоціації комплексного йону (нейтральної сполуки). Наприклад, комплексний іон $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ можна зруйнувати додаванням азотної кислоти чи сульфиду натрію:

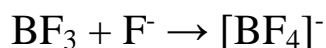


Природа хімічного зв'язку у комплексних сполуках.

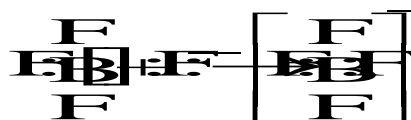
У теперішній час для пояснення хімічного зв'язку в комплексних сполуках використовують три теорії – метод валентних зв'язків, метод молекулярних орбіталей і теорію кристалічного поля.

1. Метод валентних зв'язків.

Згідно з цим методом комплексні сполуки утворюються за рахунок донорно-акцепторного зв'язку. Розглянемо на прикладі йону $[BF_4]^-$.



Якщо це зобразити схематично для методу валентних зв'язків, то



У йоні $[\text{BF}_4]^-$ спостерігається sp^3 -гібридизація, тому йон має форму тетраедра. Таку ж геометричну форму мають комплексні йони Cu^{2+} та Zn^{2+} . Так у комплексі $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ наявний зовнішньоорбітальний комплекс, оскільки у гібридизації беруть участь лише зовнішні орбіталі – йон цинку надає для електронних пар лігандів одну $4s$ та три $4p$ -орбіталі, при цьому відбувається sp^3 -гібридизація, що відповідає розміщенню лігандів у вершинах тетраедра. Йони d -елементів із чотирма зайнятими d -орбіталь-ми (Pt^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+}) прикоординаціоному числі 4 надають для електронних пар лігандів одну $(n-1)d$, одну ns та дві np -орбіталі.

При цьому має місце dsp^2 -гібридизація, що відповідає розміщенню лігандів у вершинах квадрата. Тому такі комплекси, як $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ мають будову плоского квадрата. Координаційному числу 6 відповідає d^2sp^3 -гібридизація та октаедричне розташування лігандів. Така координація має місце, наприклад, у комплексах платини (IV), наприклад у $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$.

Якщо у гібридизації беруть участь d -орбіталі передостаннього рівня, тоді йон називається внутрішньоорбітальним. Іноді у комплексах проявляється йонно-дипольний зв'язок, наприклад в аква-комплексах.

Тема 9. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ.

Ступінь окиснення. Окиснення та відновлення.

Окисно-відновні реакції мають велике значення у природі – як у живій, так і у неживій. Наприклад, процес горіння – це окисно-відновна реакція, в якій кисень повітря виступає в якості окисника. Процеси фотосинтезу, дихання, травлення – все це є окисно-відновні реакції.

За зміною ступенів окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції, хімічні реакції можна поділити на дві великі групи.

До першої належать реакції, що відбуваються без зміни ступенів окиснення елементів.

До таких реакцій відносять, наприклад, іонообмінні реакції. До другої групи належать реакції, що відбуваються із зміною ступенів окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції. Такі реакції називаються окисно-відновними.

Таким чином, *окисно-відновні реакції* – це реакції, що супроводжуються зміною ступенів окиснення атомів, що входять до складу реагуючих речовин.

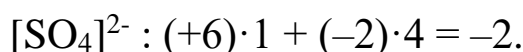
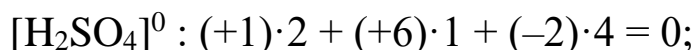
Ступінь окиснення – це умовний заряд, якого набув би атом у молекулі, за умови, що всі електронні пари його хімічних зв'язків змістилися б до більш електронегативного атома.

Наприклад, електронегативність літію 1, а флуору – 4, тому в молекулі фториду літію Флуор вважають негативно зарядженим, а Літій – позитивно $\overset{+1}{\text{Li}}\overset{-1}{\text{F}}$.

Під **ступенем окиснення** можна також розуміти умовний заряд атома елемента в сполуці, виходячи з припущення, що сполука складається з іонів.

Ступені окиснення обчислюють за певними правилами:

1. **Сума ступенів окиснення всіх атомів сполуки дорівнює 0**, а складного іона – заряду іона:



2. Ступень окиснення атомів у простих речовинах дорівнює нулю: H_2 , Cl_2 , Na .

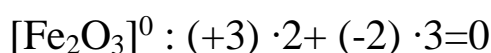
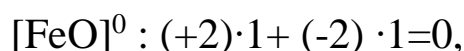
3. Ступень окиснення металів у сполуках завжди позитивний.

Певні метали мають **сталій ступень окиснення**:

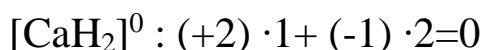
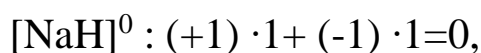
Li , Na , K , Rb , Cs , Fr (лужні метали) в усіх сполуках мають ступень окиснення +1;

Be , Mg , Ca , Sr , Ba , Ra та Zn мають ступень окиснення +2; у Al +3.

Інші метали мають змінний ступень окиснення:



4. Гідроген дуже часто має ступень окиснення +1. Винятки – гідриди металів, де Гідроген має ступень окиснення -1:



5. Ступень окиснення Флуора – завжди -1.

6. Оксиген, дуже часто має ступень окиснення -2.

Винятки:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]^0 : (+1) \cdot 2 + (-1) \cdot 2 = 0,$$

$$[\text{BaO}_2]^0 : (+2) \cdot 1 + (-1) \cdot 2 = 0,$$

$$[\text{NaO}_2]^0 : (+1) \cdot 2 + (-\frac{1}{2}) \cdot 2 = 0,$$

$$[\text{F}_2\text{O}]^0 : (-1) \cdot 2 + (+2) \cdot 1 = 0.$$

7. У молекулах солей ступені окиснення елементів кислотного залишка

такі ж самі, як і в молекулах відповідних кислот.

Наприклад: FeSO_4 – сульфат феруму (II), сіль сульфатної кислоти ($[\text{H}_2\text{SO}_4]^0 : (+1) \cdot 2 + (+6) \cdot 1 + (-2) \cdot 4 = 0$), тоді $x + 6 - 8 = 0$, $x = +2$.

8. Ступень окиснення атома, який утворює простий іон (складається з одного атома) дорівнює заряду цього іона:

Ca^{2+} – (заряд іона позначають праворуч від символу, а ступень окиснення над символом) кальцій проявляє ступень окиснення +2.

Поняття ступінь окиснення має у певній мірі формальний характер; він не дорівнює дійсному (ефективному) заряду атома. Але це поняття є зручним при кваліфікації речовин, а особливо – при складанні рівнянь реакцій.

Найвищий ступень окиснення елемента часто співпадає з номером групи, у якій розташовано елемент у періодичній системі елементів.

Найнижчий ступень окиснення елемента для неметалів можна розрахувати наступним чином: номер групи відняти вісім.

Наприклад, у нітрогену може бути різний ступень окиснення в сполуках:

$$[\text{NH}_3]^0 : (-3) \cdot 1 + (+1) \cdot 3 = 0,$$

$$[\text{N}_2\text{O}]^0 : (+1) \cdot 2 + (-2) \cdot 1 = 0$$

$$[\text{NO}]^0 : (+2) \cdot 1 + (-2) \cdot 1 = 0,$$

$$[\text{N}_2\text{O}_3]^0 : (+3) \cdot 2 + (-2) \cdot 3 = 0,$$

$$[\text{NO}_2]^0 : (+4) \cdot 1 + (-2) \cdot 2 = 0,$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5]^0 : (+5) \cdot 2 + (-2) \cdot 5 = 0.$$

Найвищий ступень окиснення – +5, а найнижчий – (–3).

Процес віддавання електронів називають **процесом окиснення**.

Частинки, які віддають електрони, є **відновниками**, у процесі реакції вони окиснюються (ступінь окиснення їх підвищується). Процес приєднання електронів називають **процесом відновлення**. Частинки, які приєднують електрони, є **окисниками**, під час реакції вони відновлюються (ступінь окиснення знижується). Окисник окиснює іншу речовину, сам при цьому відновлюється. Відновник відновлює іншу речовину, сам при цьому окиснюється.

Елементи, які знаходяться у вищому ступені окиснення, можуть тільки відновлюватися, тобто бути окисниками, тому що їх атоми спроможні лише приймати електрони.

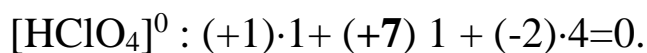
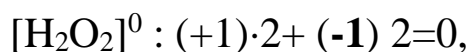
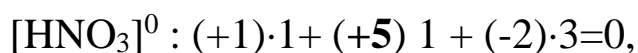
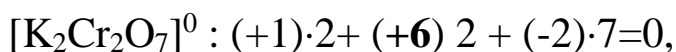
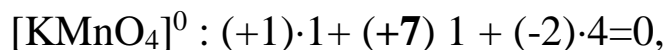
Елементи, які знаходяться у нижчому ступені окиснення, можуть лише приймати електрони тобто бути відновниками. Речовини, що містять елементи в проміжних ступенях окиснення, можуть як віддавати, так і приймати електрони.

Найпоширеніші окисники і відновники.

До **окисників** належать речовини, до складу молекул яких входять атоми, здатні приєднувати електрони, тобто знижувати свій ступінь

окиснення. Насамперед, окисниками є речовини, в яких є елементи в найвищому ступені окиснення.

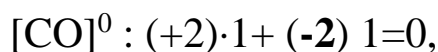
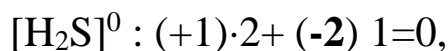
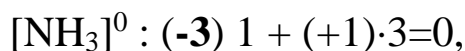
Найбільш *важливими окисниками* є такі прості речовини: кисень (O_2), галогени (Cl_2 , Br_2 , I_2). В якості окисників можуть виступати іони металів, що знаходяться не в нижчих ступенях окиснення Fe^{+3} , Ti^{+4} , Sn^{+4} . Найбільш поширеними окисниками серед складних речовин є:

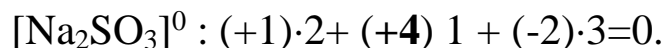
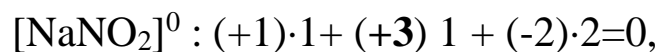
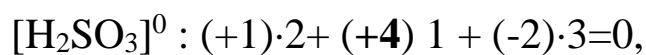


До *відновників* належать речовини, до складу молекул яких входять атоми, здатні віддавати електрони, тобто підвищувати свій ступінь окиснення.

Насамперед це речовини, які містять атоми елемента в найнижчому ступені окиснення.

З простих речовин в якості *відновників* можуть виступати метали, а також деякі неметали – водень (H_2), вугілля (C). Відновниками можуть бути також негативні іони неметалів – Cl^- , Br^- , I^- , S^{-2} , N^{-3} , а також позитивні іони металів, що знаходяться у низьких ступенях окиснення Cu^+ , Fe^{+2} , Cr^{+3} , Sn^{+2} , Mn^{+2} . Найбільш важливішими відновниками серед складних речовин є:





Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.

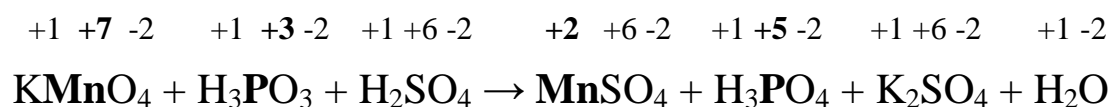
Одним з методів складання рівнянь окисно-відновних реакцій є *метод електронного балансу*. За цим методом складають електронні рівняння, в яких вказуються ступені окиснення, а також число відданих та прийнятих електронів.

Кількість відданих електронів має дорівнювати кількості приєднаних електронів.

Правила складання рівнянь електронного балансу.

1) Розраховують ступені окиснення елементів.

Наприклад, для реакції:

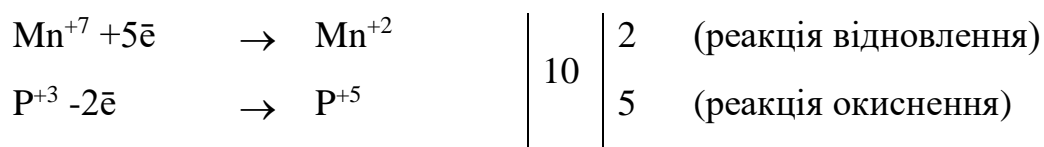


2) Визначають атоми, які змінюють свій ступінь окиснення.

Ступінь окиснення змінюється у атомів **Mn** і **P**.

3) Записують рівняння електронного балансу, в яких розраховується кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник.

4) Зрівнюють кількості приєднаних і відданих електронів введенням множників, виходячи з найменшого загального кратного для коефіцієнтів у процесах окиснення й відновлення.



5) Знайдені коефіцієнти підставляють у рівняння реакції перед відповідними формулами речовин у лівій і правій частинах.



6) Підбирають коефіцієнти для решти учасників реакції.

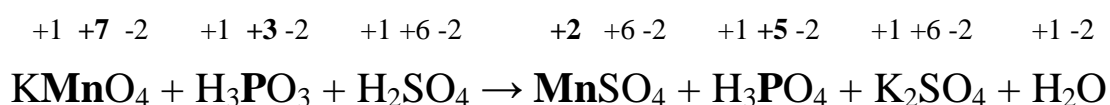


Метод напівреакцій ґрунтується на складанні іонних рівнянь для процесів окиснення і відновлення з подальшим їх підсумуванням відповідно до загального рівняння, оскільки в розчинах електролітів реакції протікають не між окремими елементами, а між іонами.

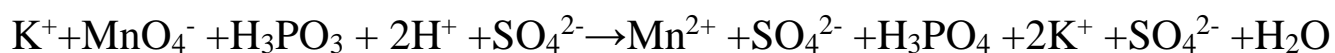
Правила складання окисно-відновних реакцій методом напівреакцій

1) Розраховують ступені окиснення елементів.

Наприклад, для реакції:



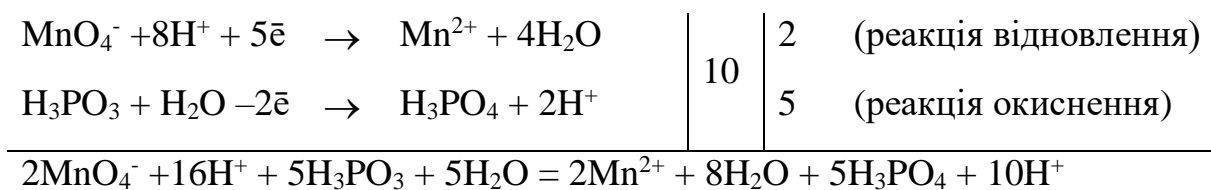
2) Записують реакцію у вигляді іонного рівняння і з'ясовують, елементи яких частинок (іонів або молекул) змінили ступінь окиснення.



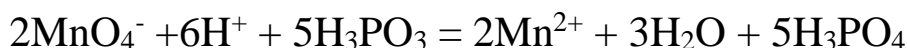
У цьому випадку змінили ступені окиснення: **P**, який входить до складу H_3PO_3 та H_3PO_4 , а також **Mn**, який входить до складу MnO_4^- та Mn^{2+} .

3) Записують рівняння напівреакцій, для яких розраховують кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник.

4) Зрівнюють кількості приєднаних і відданих електронів введенням множників, виходячи з найменшого загального кратного для коефіцієнтів у процесах окиснення й відновлення. А також зрівнюють кількість атомів елементів у напівреакції. *Слід пам'ятати*, що в окисно-відновних реакціях велику роль відіграє характер середовища (кисле, лужне, нейтральне). У *кислому середовищі* надлишок кисню в іоні забирається іонами H^+ , недолік - компенсується H_2O ; у *лужному і нейтральному середовищі* надлишок кисню в іоні забирається H_2O , недолік - компенсується OH^- іонами.



Скорочуємо подібні члени рівняння і одержуємо:



5) Записують рівняння в молекулярному вигляді, при цьому переносять знайдені коефіцієнти та проводять перевірку:



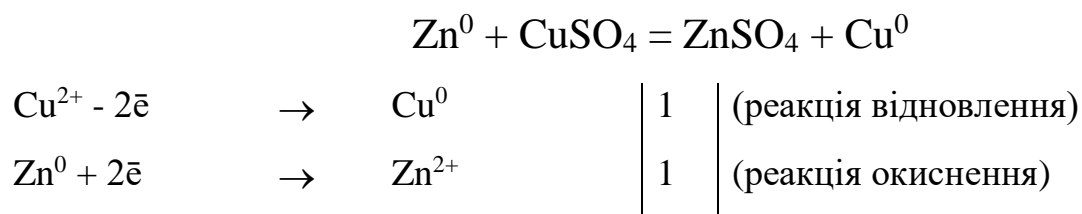
Тема 10. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ.

Ряд стандартних електродних потенціалів.

Переважає більшість елементів періодичної системи – метали. Як зазначалося в попередньому розділі, ступень окиснення металів у сполуках завжди позитивний. Тобто, усі метали відносно легко віддають валентні електрони і виявляють відновні властивості. Але

відновні властивості виявляються у різних металів по-різному. Чим легше метал віддає свої електрони, тим він активніший, тим енергійніше він вступає у взаємодію з іншими речовинами. Кількісною мірою металічної активності у водних розчинах можна вважати **стандартний електродний потенціал** (E^0).

Розглянемо окисно-відновну реакцію між шматочком цинку і розчином сульфату купруму:

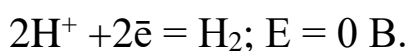


Атоми цинку віддають свої валентні електрони іонам Cu^{2+} і перетворюються на іони цинку Zn^{2+} , а іони купруму відновлюються і виділяються у вигляді металевої міді. Якщо діяти навпаки, тобто занурити шматочок міді в розчин солі цинку, то ніякої реакції не відбудеться. Це показує, що цинк більш активний метал, ніж мідь, тобто його атоми легше віддають електрони, ніж атоми міді.

Витіснення одних металів із розчинів їхніх солей іншими металами вперше було докладно вивчене російським ученим Бекетовим, який згрупував метали за зменшенням їх хімічної активності в так званий “**ряд витіснення**”. У наш час ряд витіснення Бекетова має назву ряду напруг, або **ряду стандартних електродних потенціалів**.

Метал, занурений у розчин солі цього металу називають **електродом**, а різку зміну потенціалу на межі розподілу між металом і розчином називають **електродним потенціалом**.

Виміряти потенціал окремого електроду неможливо. Щоб побудувати чисельну шкалу електродних потенціалів, необхідно потенціал певного окисно-відновного процесу прийняти за нуль. В якості еталона, з метою створення такої шкали, прийнятий наступний процес:



Значення стандартних електродних потенціалів (E^0) – це значення потенціалів металів визначені відносно *нормального водневого електрода за стандартних умов* ($t = 25^\circ\text{C}$, $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $c(\text{Me}^{Z+}) = 1 \text{ моль/л}$)

Значення стандартних електродних потенціалів наведені у ряді напруг металів.

	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe
$E^0, \text{В}$	-3.04	-2.92	-2.87	-2.71	-2.36	-1.66	-1.18	-0.76	-0.74	-0.44
	Cd	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Hg	Au	
$E^0, \text{В}$	-0.40	-0.25	-0.14	-0.13	0	0.34	0.80	0.85	1.50	

Більш активні метали мають нижчі значення E^0 . Із зростанням E^0 відновна властивість металу зменшується.

Необхідно відзначити, що наведений ряд характеризує поведінку металів і їх солей тільки у водних розчинах, за кімнатної температури і концентрації іонів металу 1 моль/л. Окрім того, потрібно зауважити, що висока електрохімічна активність металів не завжди означає його високу хімічну активність.

Значення потенціалу за умов, що відрізняються від стандартних, обчислюють за рівнянням Нернста:

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}}$$

де E_{Me} – електродний потенціал метала;

E_{Me}^0 – стандартний електродний потенціал;

R – газова стала, $R = 8,314$ Дж/(К·моль);

T – температура в К;

F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль;

n – кількість електронів, які беруть участь в елементарному електрохімічному процесі (наприклад, $Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me^0$);

$C(Me^{n+})$ – концентрація іонів металу в розчині, моль/л.

За умов $T = 298\text{К}$ ($t = 25^{\circ}\text{C}$) множник перед логарифмом

$$\frac{RT}{nF} \ln = 0,059 \text{ В}$$

Тому маємо:

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me^{n+}}$$

Гальванічні елементи

У сучасній літературі хімічні джерела струму зазвичай називають *гальванічними елементами*. Розрізняють первинні елементи (батареї) та вторинні елементи (акумулятори).

Принцип дії будь-якого хімічного джерела струму (ХДС) полягає в перетворенні хімічної енергії окисно-відновної реакції на

електричну, причому у випадку *первинного гальванічного елемента*, або елемента разового використання, хімічні процеси є незворотними, тобто після витрати реагентів таке ХДС більше не зможе працювати. *Вторинні елементи*, або елементи багаторазового використання, використовують зворотні реакції. У режимі роботи (розрядження) акумулятор є джерелом струму, у режимі зарядження він споживає енергію зовнішнього джерела.

Для створення ХДС необхідно мати два *електроди*, з'єднаних провідником, один з яких має бути здатним віддавати електрони, а інший – приймати.

Наприклад, таку систему можна скласти з двох пластин, виготовлених з різних металів (тобто, з різними стандартними електродними потенціалами), один з яких (з меншим стандартним електродним потенціалом) буде окиснюватися ($\text{Me} - n\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{n+}$), інший – відновлюватися ($\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}$). Обидві пластини мають бути занурені у розчин електроліту, який виконуватиме функцію переносу заряду від одного металу до іншого. Тобто в цій конструкції електрони від відновника до окисника передаються не у процесі безпосереднього контакту, а за допомогою металічного провідника.

Електрод (активна маса) або напівелемент – це система, яка містить електропровідні матеріали в контакт з електролітом.

Електрод, на якому іде окиснення, називають *анодом* (А). Електрод, на якому іде відновлення, називають *катодом* (К). При роботі хімічних джерел струму анод вважають негативно зарядженим електродом, а катод – позитивно зарядженим електродом.

Для роздільного перебігу процесів окиснення та відновлення дві пластини (тобто електроди) потрібно розділити просторово. З цією метою використовують так звану *діафрагму* (або *сепаратор*).

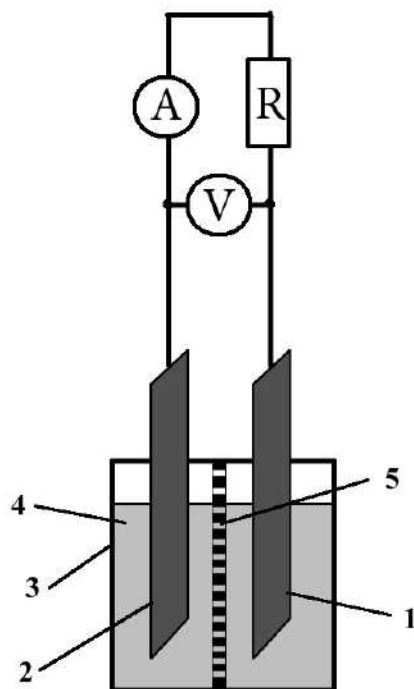


Рис. 10.1. ХДС: позитивний електрод (катод) (1), негативний електрод (анод) (2), корпус (3), електроліт (4) та діафрагма або сепаратор (5).

До речі, найпростіший гальванічний елемент можна створити навіть з підручних матеріалів, наприклад, якщо зібрати стовпчик з монет, чергуючи монети з жовтого та білого металу, проклавши між ними папір, змочений у розчині солі. При цьому ЕРС такого елемента буде пропорційна кількості монет.

Хімічні джерела струму винайдені на основі досліджень Л.Гальвані та А.Вольта наприкінці 18 ст. Фізіолог Луїджі Гальвані під час дослідів випадково помітив, якщо провідником з'єднати два метали,

наприклад мідь і залізо, і накласти на м'язи мертвої тварини, то м'язи починають скорочуватися. Однак, Гальвані пояснив це явище властивостями живої тканини, а не властивостями металів. Дослідження продовжив фізик Александро Вольта, зібравши електричне коло з двох металів, між якими був прошарок сукна, змоченого розчином присоленої води, Вольта запропонував перший гальванічний елемент. Перші варіанти конструкції мали позитивні електроди з міді або срібла, а негативні – з цинку або олова. Створивши вперше в світі ХДС, сам А.Вольта ніколи не пов'язував його дію з хімічними процесами між електродами та електролітом, а природу виникнення електрорушійної сили пояснював контактом між металами.

Ця теорія була піддана критиці прихильниками хімічної та термодинамічної теорії ЕРС гальванічних елементів у першій половині 19 ст.

В історичному розвитку ХДС одним з головних досягнень був елемент Даніеля, удосконалений російським ученим Б.С.Якобі (1836 р.).

Цей гальванічний елемент мав цинковий негативний електрод (анод), занурений у розчин $ZnSO_4$, а позитивний мідний (катод) – занурений у $CuSO_4$.

Між розчинами була пориста перегородка (межа). Елемент Даніеля-Якобі мав порівняно просту конструкцію, але за його допомогою можна було отримувати відчутну ємність. І тому він знайшов практичне використання в телеграфному зв'язку, електротехніці та у військовій справі. Елемент Даніеля-Якобі був

яскравим доказом виникнення ЕРС за рахунок хімічних реакцій на межі метал - розчин.

У першій половині 19 ст. у різних країнах було розроблено низку гальванічних елементів, у яких використовували розчини кислот та лугів. Такі елементи мали порівняно великі розрядні характеристики, але термін їх дії був малим через значну хімічну активність робочих електродів.

Новим потужним імпульсом у розвитку ХДС було відкриття елемента Лекланше, в якому позитивним електродом використано твердий деполяризатор – диоксид мангану. Цей елемент у різних конструктивних модифікаціях використовують і останнім часом. Порівняна простота конструкції, доступність активних матеріалів та великий попит дали змогу виготовляти декілька мільярдів елементів на рік.

Новим досягненням у розвитку джерел струму було створення Г.Планте в 1860р. ХДС багаторазової дії – свинцевого акумулятора. Акумулятор становив собою два листи свинцю, розділені сепаратором з губчастої резини. Електролітом була 10% -ва сульфатна кислота.

Важливим етапом розвитку ХДС було створення елементів та акумуляторів з літійовим та натрієвим негативними електродами. Використання лужних металів у джерелах струму стало можливим завдяки апротонним неводним електролітам, в яких ці метали хімічно стійкі і мають високий негативний потенціал.

У зв'язку з тим, що ХДС набули надзвичайно широкого розповсюдження в техніці, в наш час розроблено безліч матеріалів для

вироблення різних складових ХДС, сформульовано основні вимоги до цих матеріалів для досягнення оптимальної якості.

Так, в якості матеріалу для *аноду* переважно використовують метали з високим негативним потенціалом (цинк, кадмій, свинець та ін.), для *катоду* – сполуки, метали або суміші з позитивним потенціалом (Ag_2O , NiOOH , MnO_2 , AgCl , CuCl та ін.).

В якості *електролітів* використовують розчини кислот, лугів, солей, розплави або тверді речовини, які *забезпечують проходження електричного струму і беруть участь в електродних реакціях*. Природа та склад електроліту значною мірою залежать від вимог щодо експлуатації ХДС. Найбільш поширеними електролітами є розчини H_2SO_4 (свинцеві акумулятори), KOH (лужні ХДС), солей у воді та органічних розчинниках. **Вимоги до електролітів ХДС:** досить висока питома електропровідність, іони електроліту не повинні активно реагувати з електродами, мала агресивність відносно деталей джерела струму.

Для виготовлення *діафрагми (сепаратора)* використовують хімічно стійкі пористі діелектричні матеріали, які *запобігають контакту між електродами*. У сепараторах електроліт заповнює пори і забезпечує електропровідність простору між електродами. Залежно від типу ХДС та особливостей електролізних реакцій, сепаратор повинен механічно утримувати активну масу, протидіяти деформації електродів, появі дендритів, проникненню продуктів розряду електродних матеріалів до протилежних електродів, а також мати газопроникність. Якщо електроліт знаходиться тільки в сепараторі, його називають

матричним. У цьому разі сепаратор є електролітоносієм, а електроліт у ньому утримується капілярними силами біля поверхні електродів. В окремих ХДС сепаратори виготовляють з ультра-мікропористих мембран, що становлять собою високомолекулярні сполуки (матриці) з іоноелектронними властивостями.

Корпус джерела струму становить собою герметичну або напівгерметичну посудину з металу, полімеру, скла. Вибір матеріалу корпусу визначається властивостями електроліту, активних мас та продуктів реакцій. Струмовідводи (перемички) виготовляють з металевих провідників корозійностійких до електроліту, активних мас та з якнайменшим електричним опором.

Особливу групу хімічних джерел струму (ХДС) утворюють *паливні елементи (електрохімічні генератори)*, що використовують звичайні компоненти палив. На аноді паливних елементів окиснюються пальні (H_2 , CO , CH_4 , спирти, бензин, керосин), а на катоді відновлюються окисники (O_2 повітря, H_2O_2 , Cl_2 і т. д.). Порівняно з іншими джерелами електроенергії на борту літальних апаратів, паливні елементи мають дуже високий коефіцієнт корисної дії і високу потужність на одиницю маси та об'єму.

Щоб більш детально зрозуміти хімічні процеси, на яких ґрунтується дія гальванічного елемента, розглянемо конкретний приклад – мідно-цинковий гальванічний елемент (Рис. 10.2). Він складається з двох пластин, виготовлених із цинку та міді, які занурено у розчини сульфату цинку та сульфату купруму, відповідно, з'єднаних провідником. Склянки з розчинами з'єднані "сольовим мостом"

(вигнута скляна трубка, заповнена зазвичай розчином KCl або NH_4NO_3)
Така система дає можливість просторового розділення окисно-відновної реакції: процес окиснення перебігає на одному металі (цинку), а процес відновлення – на іншому металі (міді). Таким чином, електрони передаються від відновника до окисника зовнішнім електричним колом.

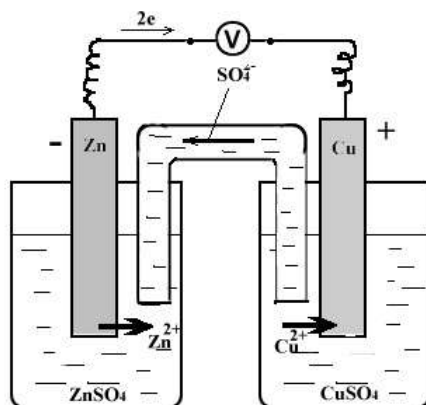
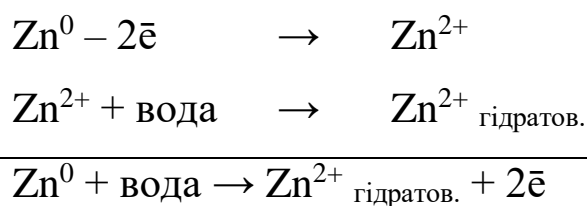


Рис. 10.2. Мідно-цинковий гальванічний елемент.

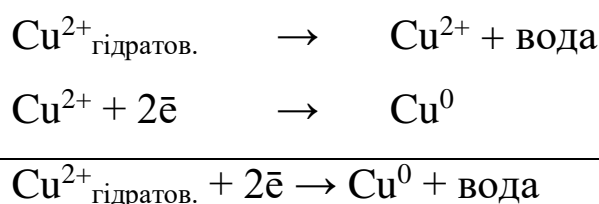
Таким чином, завдяки протіканню цієї окисно-відновної хімічної реакції у мідно-цинковому гальванічному елементі утворюється безперервний потік електронів (електричний струм).

На границі цинка з розчином сульфату цинка відбувається процес перетворення атомів цинку на іони, які гідратуються і переходять у розчин. При цьому вивільняються електрони. Ці процеси можна зобразити схематично:



Під час роботи мідно-цинкового гальванічного елемента, тобто при замиканні кола, вивільнені електрони рухаються зовнішнім колом у напрямку мідного електроду.

На границі міді з розчином сульфату міді відбувається процес переходу іонів купруму з розчину на поверхню металу. При цьому відбувається процес відновлення іонів міді. Електрони, які перейшли від цинкового електроду, з'єднуються з катіонами міді з розчину й утворюють атоми міді, які виділяються у вигляді металу. Ці процеси можна зобразити схематично:



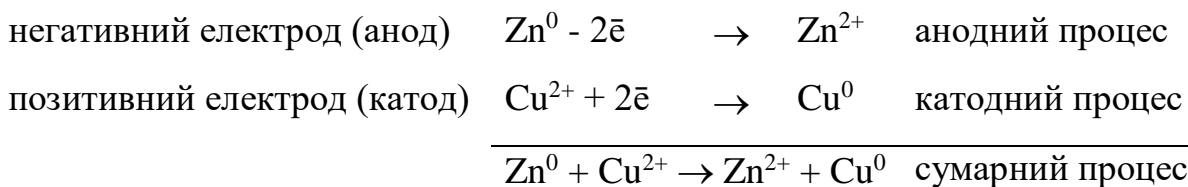
У той же час позитивні іони цинку переходять "сольовим мостом" до мідної пластинки, щоб компенсувати зменшення позитивних частинок біля мідної пластинки. Так само негативно заряджені сульфат-іони переходять до цинкової пластинки, щоб компенсувати надлишок позитивного заряду біля цинкової пластинки.

У гальванічному елементі анодом є той електрод, потенціал якого менший.

На ньому відбувається процес окиснення, при цьому метал-відновник розчинюється. *Катод* – метал з більшим значенням електродного потенціалу.

Метал катоду відновлюється.

Процеси, які відбуваються у мідно-цинковому гальванічному елементі можна спрощено відобразити такими рівняннями:



Важлива характеристика гальванічного елемента – **електрорушійна сила (ЕРС)**

ΔE (В) елемента – дорівнює різниці електродних потенціалів його півелементів:

$$\Delta E = E_K - E_A,$$

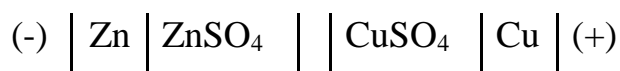
де E_K – потенціал катоду (правий півелемент)

E_A – потенціал (лівий півелемент). Або

$$\Delta E = E_{Cu^{2+}|Cu} - E_{Zn^{2+}|Zn}$$

ЕРС гальванічного елемента завжди позитивна, тому що відповідає процесу, який відбувається самовільно з позитивною роботою ($\Delta G < 0$).

Схему гальванічного елемента можна записати так:



Спочатку записують метал, який є анодом. Потім розчин добре розчинної солі цього металу. Розчин відокремлюють від металу однією вертикальною лінією.

Контакт двох розчинів показують двома суцільними лініями, якщо між розчинами знаходиться сольовий міст. У такому разі потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів (дифузійний потенціал), зведений до мінімального значення, і він залишається сталим під час вимірювань.

Первинний мангано-цинковий (МЦ) гальванічний елемент (елемент Лекланше).

Розповсюдження мангано-цинкових елементів пов'язане зі вдалим поєднанням певних їх якостей: відносної дешевизни, задовільних електричних показників, прийнятному збереженню й зручності користування.

Загальна схема мангано-цинкового елемента приблизно має такий вигляд:

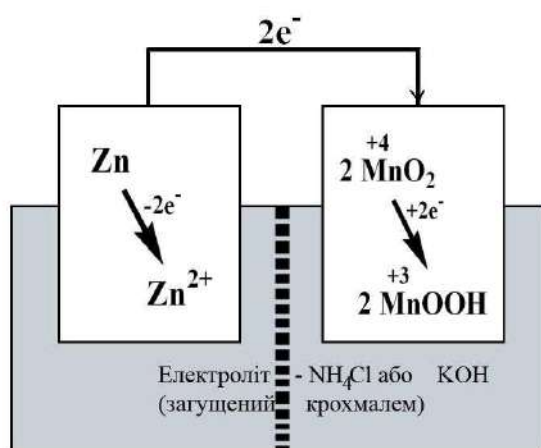
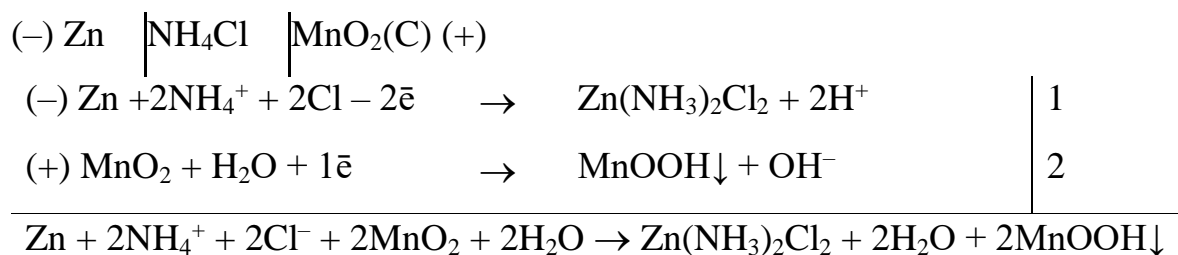
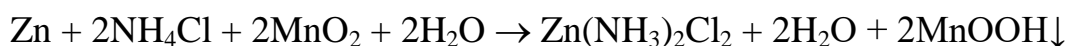


Рис. 10.3. Схема процесів, які відбуваються на електродах мангано-цинкового гальванічного елемента.

Серед мангано-цинкових елементів розрізняють **сольові та лужні** (залежно від природи електроліту).

Схема електрохімічного ланцюга та струмоутворюючі реакції **сольового МЦ елемента** спрощено можна записати так:





В сольовому елементі негативний електрод виготовлений у вигляді циліндра з цинку, легованого свинцем (Рис. 10.4). Він також виконує функцію корпусу, а тому повинен мати механічну міцність.

Позитивний електрод виготовляють з активної агломератної маси, до складу якої входять: MnO_2 (піролюзит), струмопровідні добавки (графіт, ацетиленова сажа), електроліт.

Сепаратор з електролітом виготовлений із лугостійкого паперу, на який наносять шар загущеного електроліту: ZnCl_2 , CaCl_2 , NH_4Cl , HgCl_2 . Такий сепаратор називають пастовою діафрагмою.

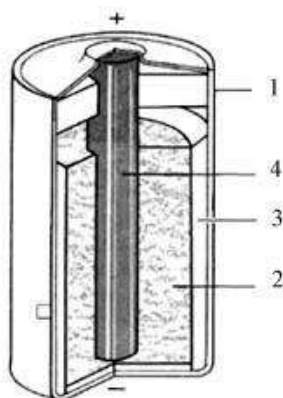


Рис. 10.4. Мангано-цинковий сольовий гальванічний елемент:

1 – цинковий циліндр (анод); 2 – катод; 3 – сепаратор з електролітом;

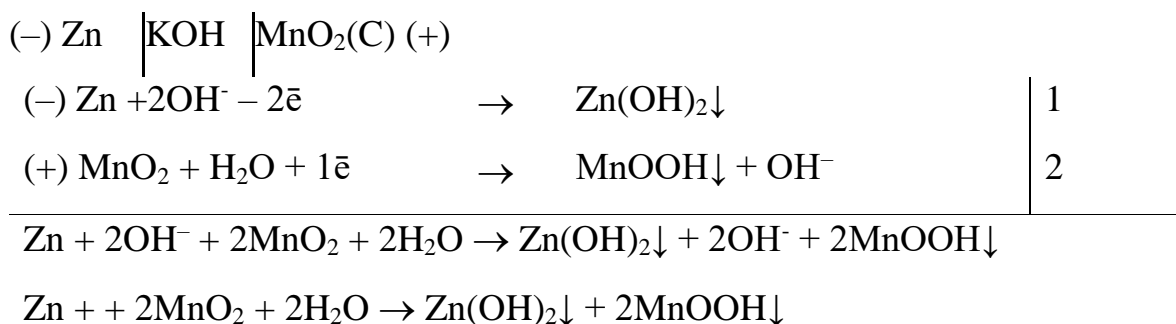
4 – вугільний електрод (струмувідвід позитивного електрода).

Компоненти електроліту мають певне функціональне призначення. Хлорид амонію стабілізує рН та активує поверхню цинку, хлорид цинку стабілізує електропровідність та зменшує саморозряд елемента. Хлорид кальцію зберігає вологість і підвищує працездатність

за низької температури. Хлорид меркурію (сулема) використовують для амальгамації цинку та зменшення саморозряду (*саморозряд* – побічні процеси, які спричиняють до непродуктивної витрати активних мас електродів, тобто без генерування електричного струму). Загущення електроліту проводиться крохмалем або борошном.

Використання цинкового електрода як корпусу елемента дозволяє обходитись без додаткового виготовлення корпусу, що скорочує технологічний процес та зменшує собівартість. Але корозія цинкового корпусу зменшує термін служби та відповідно коефіцієнт використання цинку. З метою ліквідації цих недоліків розроблено герметичний елемент, у якому складові деталі розміщені в корпусі з білої жести. У такому конструктивному варіанті коефіцієнт використання цинку вищий і термін служби значно збільшується. Слід також зазначити компактність та простоту конструкції сольових елементів, що дає змогу реалізувати високу технологічність та малу собівартість таких елементів.

Для лужного МЦ елемента маємо:



Лужний елемент конструктивно відрізняється від сольового. Головна особливість лужного елемента – це використання пористого негативного електрода з цинкового порошку. Такий електрод за хімічною активністю в 2-3 рази перевищує цинковий електрод сольових

елементів. Пастова негативна маса включає суміш цинкового порошку з домішками HgO , загущених лужним електролітом. Оксид ртуті додають для амальгамації цинку, що суттєво зменшує саморозряд елемента. Останнім часом домішки сполук ртуті замінюють органічними інгібіторами, ефективність зменшення саморозряду яких не поступається сполукам ртуті. Негативний електрод, виготовлений у формі циліндра, розташовують вздовж осі елемента. У центрі його знаходиться струмовідвід, який додатково відіграє роль каркаса електрода.

Корпусом лужного елемента є сталевий нікельований циліндр з контактним виступом. На внутрішню частину циліндра наносять агломератну масу позитивного електрода. Вона включає суміш MnO_2 , графіту, ацетиленової сажі, зволожену електролітом KOH . Пастова діафрагма являє собою шар електроліту KOH з ZnO , загущеного крохмалем. Вона заповнює простір між позитивним та негативним електродами.

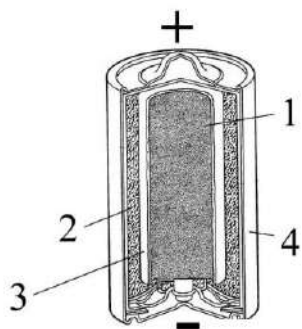


Рис. 10.5. Мангано-цинковий лужний гальванічний елемент:

- 1 – цинковий порошок (анод); 2 – катод;*
- 3 – сепаратор з електролітом; 4 – корпус.*

До недоліків лужних елементів слід віднести малу механічну міцність електродних матеріалів, яку необхідно враховувати при виготовленні та використанні таких джерел струму.

Сучасні мангано – цинкові елементи розділяються за будовою на циліндричні, прямокутні, чашкові та галетні. Найбільш поширеними елементами є циліндричні елементи.

Відповідно до Держстандарту України сольові елементи позначають – 316, 336, 343, 373, а лужні – А316, А343, А373. За рекомендаціями міжнародної електротехнічної комісії (МЕК) сольові елементи позначають: R6, R12, R14, R20, а лужні – LR6, LR12, LR14, LR20.

Порівняємо електричні характеристики МЦ елементів:

ДСТУ	МЕК	ЕРС, В	Ємність, А.год.	Внутрішній опір, Ом
316	R6	1,5	0,2-0,3	20-25
A316	LR6	1,55	~ 1	15-25

Саморозряд гальванічних МЦ елементів є однією з важливих електричних експлуатаційних характеристик. Він визначається корозійним процесом негативного цинкового електрода в електроліті. Слід зазначити, що швидкість корозії цинку в лужних МЦ елементах в 2-3 рази менша порівняно із сольовими.

Тому МЦ лужні елементи мають більший термін користування.

Первинні гальванічні елементи мають найрізноманітніші використання в усіх сферах життєдіяльності людини як у побуті (електроприладах, іграшках для дітей і т.і.), так і в промисловості.

Кожного року в світі продають батарейок на 48 млрд доларів і ця цифра щорічно зростає на 6%. Розроблено елементи живлення найрізноманітніших розмірів, зокрема дуже маленькі (наприклад, ті, які використовують у наручних годинниках, розміром приблизно 5,8 мм у діаметрі), також до сьогодні використовують елементи значних розмірів. Елементи широкого вжитку мають напругу від 1,2В до 12В. Широко використовують гальванічні елементи в електрокардіостимуляторах, які вживлюють в організм людини, щоб подавати імпульси струму на серцевий м'яз.

Акумулятори.

Свинцеві кислотні акумулятори.

Акумулятори належать до вторинних гальванічних елементів, тобто елементів багаторазового використання, які характеризуються оборотністю процесів окиснення-відновлення, що лежать у їх основі.

Винахід гальванічних елементів багаторазового використання належить французькому вченому Гастону Планте (1859 рік). На дві свинцеві пластини, покриті плівкою оксиду плюмбуму, занурені у розведену сульфатну кислоту, подавали деякий час електричний струм. Після підключення до пластин гальванометра з'ясувалося, що акумулятор почав самостійно виробляти електричний струм і при цьому виділяти майже всю енергію, яку на нього подали.

Процес зарядки можна було повторювати багато разів: елемент незмінно працював справно і не руйнувався (Рис. 10.6).

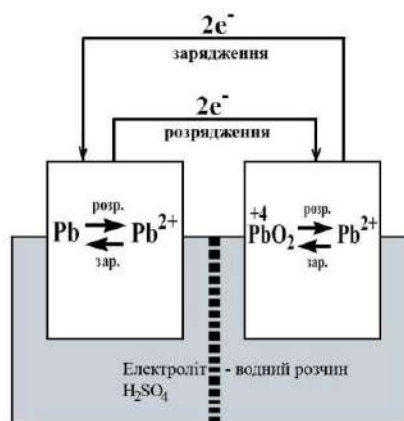


Рис. 10.6. Схема процесів, які відбуваються на електродах свинцевого кислотного акумулятора.

Сучасний свинцевий кислотний акумулятор складається з пластмасового корпусу, позитивних (покритих PbO_2) і негативних (губчатим свинцем) пластин, сепаратора, який розділяє ці пластини і пропускає електроліт, та електроліту – водний розчин сульфатної кислоти (32–36 %-вий $\rho = 1,23 - 1,27\text{г/см}^3$). У свинцевому кислотному акумуляторі кількість негативних пластин завжди на одну більша, ніж позитивних. Негативні пластини завжди розташовані скраю.

У конструкціях автомобільних свинцево-кислотних акумуляторів учені намагалися якомога збільшити поверхню електродів, не порушуючи при цьому їхньої міцності. Адже саме від величини поверхні залежить енергоємність акумулятора. На сьогодні пластини акумулятора виготовляють у формі свинцевих решіток, покритих оксидом п्लумбуму (IV) і губчатим свинцем. Заряджений акумулятор має напругу на клеммах 2-2,2В. Термін служби 200-500 циклів заряду-розряду.

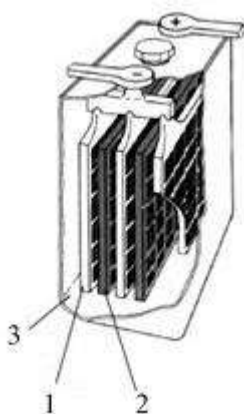
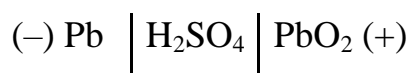


Рис. 10.7. Свинцевий кислотний акумулятор:

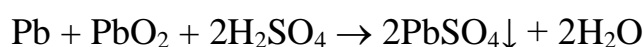
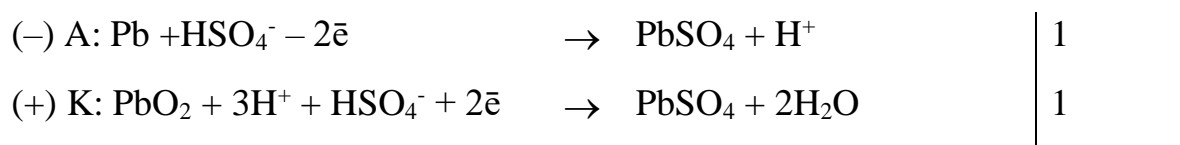
1 – негативна пластина (свинцева);

2 – позитивна пластина (PbO_2); 3 – корпус.

Схему електрохімічної системи, яка лежить в основі дії свинцевого елемента можна записати наступним чином:



Розрядження:



При з'єднанні електродів провідником зі споживачем енергії ми розряджаємо акумулятор. Позитивно заряджена пластина (катод) буде відновлюватися, а негативна (анод) – окиснюватися.

Зі схеми (Рис. 10.7) видно, що на аноді відбувається окиснення атомів свинцю гідроген-іонами, які містить розчин сульфатної кислоти. Атоми свинцю втрачають валентні електрони, перетворюються на іони Pb^{2+} , а вивільнені електрони йдуть зовнішнім провідником до катоду. Позитивні іони Pb^{2+} переходять зі свинцевої пластинки у розчин, де їх

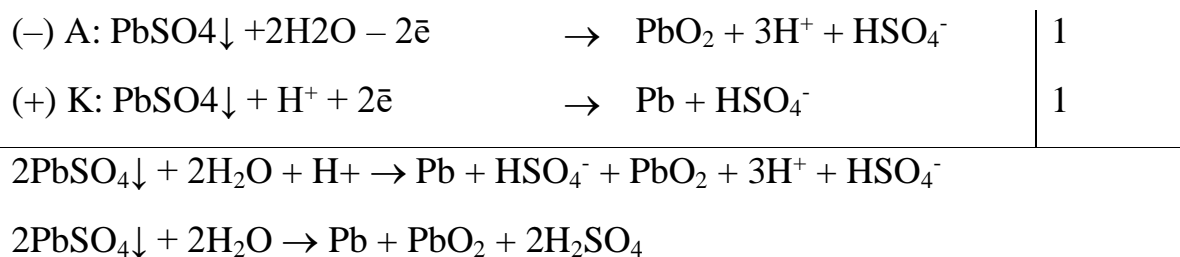
нейтралізують негативні гідросульфат іони (HSO_4^-) з утворенням малорозчинного сульфату плюмбуму.

Вивільнені електрони відновлюють на катоді оксид плюмбуму (PbO_2) до катіонів Pb^{2+} , які переходять з катода у розчин і нейтралізуються негативними гідросульфат-іонами з утворенням малорозчинного сульфату плюмбуму. Тобто у процесі роботи акумулятора і на аноді, і на катоді утворюється малорозчинний сульфат плюмбуму, а сульфатна кислота – витрачається, перетворюючись на воду.

Концентрацію кислоти необхідно контролювати під час розрядження акумулятора, густина електроліту не повинна бути меншою за $1,7 \text{ г/см}^3$. Тобто вимірювання густини електроліту є точним показником, який визначає ступінь зарядженості акумулятора.

Як тільки пластини вкривються шаром малорозчинного сульфату плюмбуму, питома електрична провідність якого дуже низька (10^{-6} см/м), акумулятор припинить давати струм. Через деякий час на електродах може початися процес сульфатації – поступового перетворення дрібнокристалічного сульфату плюмбуму на твердий шар крупнокристалічного осаду. Акумулятор із засульфатованими електродами дуже важко заряджати. Тому розряджати менше певної напруги ($1,7\text{--}1,8\text{В}$), зберігати в розрядженому стані, а також систематично недозаряджати свинцевий кислотний акумулятор не можна. До того ж, за цих умов на аноді решітка зі свинцю може занадто потоншати у процесі реакції, і пластини, втративши міцність, розсиплюються.

Зарядження:



У процесі пропускання струму через електроліт із сульфатної кислоти на свинцевій пластині, яка з'єднана з негативним полюсом джерела струму — катодом, відновлюється свинець. На електроді, з'єднаному з позитивним полюсом — анодом, виділяється PbO_2 . Акумулятор зарядиться на той момент, коли катод цілком стане чистим свинцем, а анод — оксидом плюмбуму (IV). Тоді між електродами фіксується найбільша напруга. Процес зарядження акумулятора з погляду теоретичної хімії — це процес електролізу, теоретичні засади якого будуть описані у наступному розділі.

Розряджають і заряджають акумулятори (це стосується практично всіх видів електрохімічних акумуляторів) зазвичай із досить малим навантаженням, невеликими струмами і досить тривалий час - кілька годин.

Свинцеві кислотні акумулятори випускають стартерні або пускові (ємністю від 5 до 200 А·год., напругою 6В та 12В, використовують в автомобілях); тягові (від 40 до 1200 А·год., використовують на залізничному транспорті); стаціонарні батареї (від 40 до 5000 А·год.).

Свинцеві кислотні акумулятори досить економічні. Вони надають можливість одержувати досить великі значення сили струму.

Однак вони й примхливі, часто псуються, недовговічні, схильні до саморозряду.

До того ж свинець — порівняно рідкий і дорогий метал, до чистоти електроліту висувають великі вимоги (не повинно міститись домішок іонів металів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} та інших, тому що ці іони можуть спричинити утворення "містків" (дендритів) між електродами, коротке замикання і саморозряд). Кислота — небезпечна у використанні.

Лужні нікель-кадмієві та нікель-залізні акумулятори.

Нікель-кадмієвий лужний акумулятор був розроблений шведським винахідником Юнгером у 1900р., а у 1901р. американським винахідником Едісоном був розроблений нікель-залізний акумулятор. Обидва види акумуляторів мають аналогічні питомі характеристики, термін служби, механічні властивості.

В основі дії лужного нікель-кадмієвого акумулятора лежить наступна електрохімічна система (Рис. 10.8):

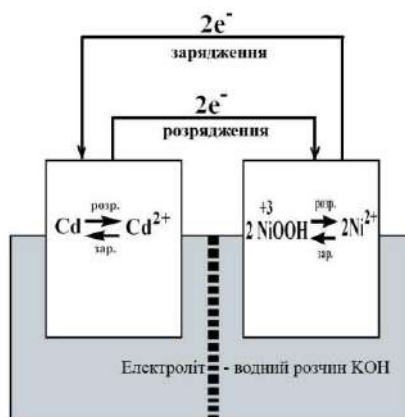
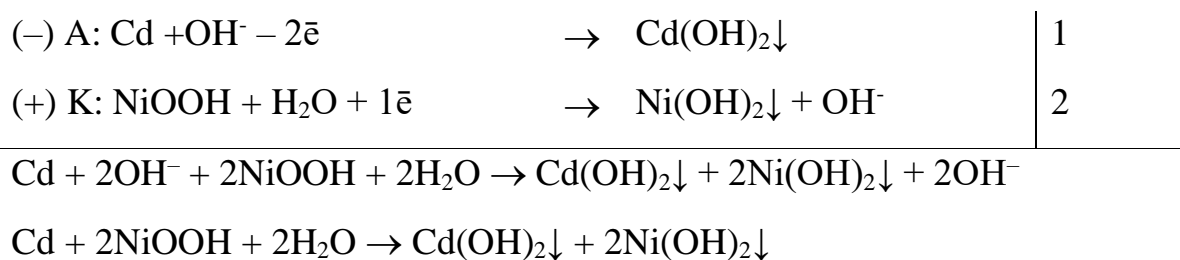


Рис. 10.8. Схема процесів, які відбуваються на електродах нікель-кадмієвого акумулятора.

Хімічні реакції, які відбуваються на електродах у процесі зарядження-розрядження:

Розрядження:



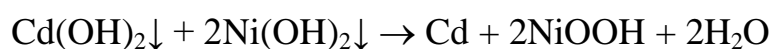
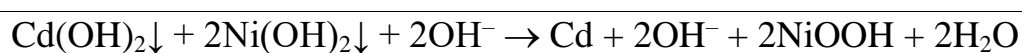
Зі схеми видно, що у процесі роботи акумулятора відбуваються наступні хімічні процеси: кадмієва пластинка (або залізна) у розчині лугу починає окиснюватися, тобто атоми кадмію (заліза) втрачають валентні електрони, перетворюючись на позитивні іони кадмію Cd^{2+} , які переходять у розчин і нейтралізуються гідроксид-іонами. У результаті на кадмієвих пластинах утворюється осад гідроксиду кадмію (II).

Вивільнені під час окиснення кадмію електрони зовнішнім провідником переходять до нікелевих пластин, покритих NiOOH . Там відбувається процес відновлення Ni^{3+} до Ni^{2+} з подальшим утворенням гідроксиду нікелю (II). У результаті на нікелевих пластинах утворюється осад гідроксиду нікелю (II).

Як тільки кадмієві і нікелеві пластини вкриті шаром малорозчинних сполук, акумулятор припинить давати струм. Його необхідно заряджати.

На відміну від свинцевого кислотного акумулятора у процесі розрядження лужного акумулятора концентрація лугу не змінюється.

Зарядження:



Сучасні нікель-кадмієві акумулятори складаються з корпусу, виготовленого з нікельованого заліза, бокові стінки з метою збільшення міцності піддають гофруванню. Також лужні акумулятори містять позитивні пластини, активною масою яких є NiOOH, та негативні пластини, активною масою яких є Cd (або Fe – якщо це нікель-залізний акумулятор). Кількість позитивних пластин завжди на одну більше, ніж негативних. Між негативними і позитивними пластинами розташовані ебонітові прокладки (сепаратори). Крайні позитивні пластини не ізолюють від стінок корпусу, тому корпус є позитивним полюсом акумулятора.

Між дном корпусу і нижніми краями пластин є вільний простір, який запобігає замиканню пластин, якщо на дно корпусу потрапить графіт або активна маса. Цей простір називають грязьовим. Простір між верхніми краями пластин і кришкою корпусу називають газовим простором. Він запобігає розбризкуванню електроліту через горловину кришки під час заряду акумулятора.

Заряджений акумулятор має напругу на клеммах 1,25-1,35В, тобто менше ніж у свинцевого кислотного, а термін служби 1000 циклів заряду-розряду, що є значно більше.

Слід зазначити, що лужні акумулятори більш прості в експлуатації та надійніші, ніж кислотні. Їх можна зберігати в розрядженому стані.

Але лужні акумулятори коштують дорожче за свинцеві кислотні та є менш економними. Компоненти лужних акумуляторів є токсичними для довкілля, а утилізація їх є проблемою, тому в багатьох країнах обмежують їх використання.

Використовують лужні акумулятори в міському електротранспорті, електрокарах, рудничних електровозах і т.і.

Перспективні хімічні джерела струму – літієві акумулятори.

Літій є найлегшим металом, разом з тим він має дуже негативний електрохімічний потенціал. Завдяки цьому джерела струму на основі літію повинні мати велику напругу розряду.

Перші спроби створення літієвого акумулятора були зроблені Льюїсом у 1912 р. Але тільки з 70-х років літієві акумулятори отримали реальне розповсюдження.

Літій дуже енергійно реагує з водою з виділенням водню і розчиненням безпосередньо літію. Тому воду замінили на певні органічні розчинники, у яких літій менш активний та відсутні гідроген-іони, які можуть взаємодіяти з літієм.

Таким розчинником є, наприклад, пропіленкарбонат. До того ж для ефективного функціонування літієвих акумуляторів важливою є проблема позитивного електроду, який має відновлюватися у неводних розчинах.

Під час спроб створити безпечне джерело струму на основі літію дослідження привели до заміни металічного літію в акумуляторі на сполуки літію з оксидами певних металів, наприклад, літій-кобальт-оксиду (Li_xCoO_2).

Дуже спрощено процеси, які відбуваються під час роботи акумулятора, можна уявити наступним чином. Атоми літію, які знаходяться у кристалічній ґратці графіту (негативний електрод), втрачаючи свої валентні електрони, перетворюються на іони Li^+ і переходять у неводний розчин електроліту. Сполуки, у кристалічну ґратку яких можуть вбудовуватись атоми або іони іншої сполуки, називаються інтеркаляційними сполуками; їх формули не будуються за законами валентності. Звільнені електрони зовнішнім колом ідуть до позитивного електроду, яким є літій-кобальт-оксид. У кристалічну ґратку цієї сполуки також можуть вбудовуватись іони літію. Останні приймають електрони, які прийшли з аноду і перетворюються на атоми літію. У той самий час, нестача іонів літію в анодному просторі поповнюється за рахунок тих іонів, що рухаються від аноду через електроліт.

Тобто, в такому гальванічному елементі у процесі розрядження-зарядження іони літію (Li^+) переходять з одного електроду на інший. Акумулятор розрядиться, коли всі атоми літію, вбудовані в ґратку графіту, перетворяться на іони, перейдуть до ґратки літій кобальт оксиду і там перетворяться на атоми літію (Рис. 10.9).

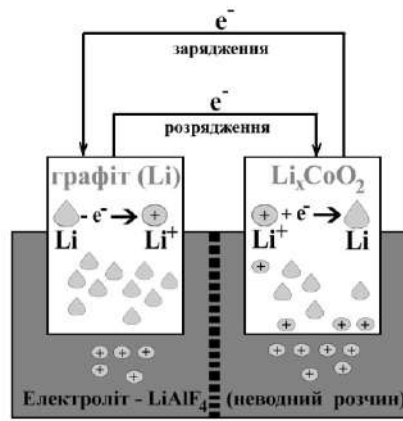
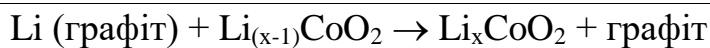
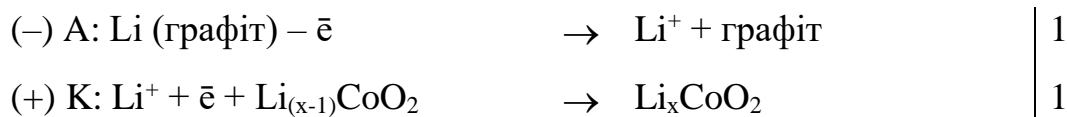


Рис. 10.9. Схема процесів, які відбуваються на електродах літій-іонного акумулятора.

Загальну схему літійового акумулятора можна записати наступним чином:



Розрядження – зарядження:



Конструктивно та за технологічним процесом виготовлення сучасні літій-іонні акумулятори поділяють на літій-іонні та літій-іон-полімерні. Останні відрізняються від літій-іонних акумуляторів станом фіксації електроліту в полімерному сепараторі. У цих системах електроліт наносять на пористу іонообмінну полімерну плівку, яка має електроізоляційні властивості, але забезпечує обмін іонами літію під час заряду і розряду.

Літій-іон-полімерні акумулятори можна виготовляти різної форми та розмірів, їх можна розміщати в одязі, взутті та інших предметах промислового використання.

На відміну від свинцевого кислотного акумулятора, літій-іонний акумулятор можна експлуатувати в діапазоні температур -20 до $+60^{\circ}\text{C}$. Заряджений акумулятор має напругу на клеммах $3,6\text{В}$ (порівняно з свинцевим кислотним з напругою $2,2\text{В}$ і лужним нікель-кадмієвим з напругою $1,3\text{В}$).

У таблиці 10.1 наведені параметри різних акумуляторів.

Таблиця 10.1. Основні параметри акумуляторів.

Найменування параметра	Свинц. кислотн.	NiCd	Li-іонний	Li-іон- полімерн.
Густина енергії (Втч/кг)	30	40 - 60	100	150 - 200
Число робочих циклів заряду / розряду (зменшення ємкості до 80 %)	200 - 500	1500	500 - 1000	100 - 150
Мінімальний час зарядження, ч	8 - 16	1.5	3 - 4	8 - 15
Стійкість до перезаряду	Висока	Середня	Дуже низька	
Саморозряд за місяць, %	5	20	10	
Напруга на елемент, В	2.0	1.25	3.6	2.7
Діапазон робочих температур, $^{\circ}\text{C}$	$-20\dots60$	$-40\dots60$	$-2\dots60$	

З даних таблиці видно, що за всіма експлуатаційними характеристиками домінує літій-іонний акумулятор. Напрямами використання цих хімічних джерел струму є портативні комп'ютери, мобільні телефони, електромобілі і та ін.

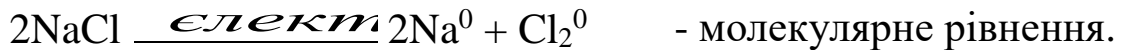
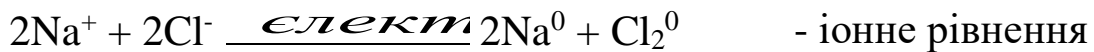
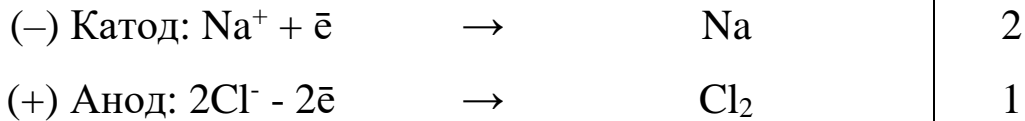
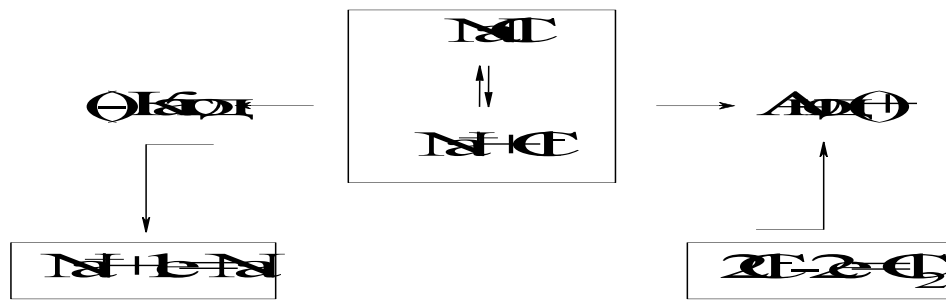
Тема 11. ЕЛЕКТРОЛІЗ.

Електролізом називається окисно-відновний процес, який відбувається під дією постійного електричного струму при проходженні останнього через розчин або розплав електроліту.

У процесі електролізу відбувається перетворення електричної енергії на хімічну.

Електроліз розплавів.

Електроліз розплаву солі NaCl відбувається за наступною схемою:



Практично всі активні метали (Na, K, Mg, Al) отримують електролізом розплавів.

При електролізі *катод* заряджається *негативно*, а *анод* – *позитивно*.

Електроліз водних розчинів.

Якщо проводити електроліз водного розчину з платиновими електродами, то катіони рухаються до катоду, а аніони – до аноду (Рис. 11.1).

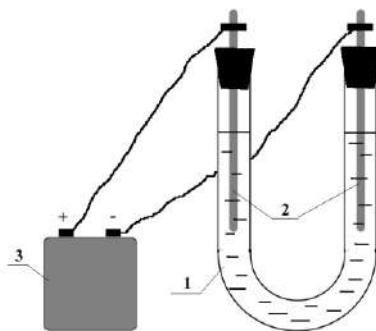


Рис. 11.1 – Прилад для проведення електролізу водного розчину:

1 – U-подібна трубка (електролізер); 2 – електроди;

3 – джерело струму.

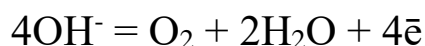
На катоді буде проходити відновний процес, а на аноді буде проходити окисний процес. При електролізі водних розчинів потрібно враховувати дисоціацію води на іони H^+ і OH^- . Ці іони рухаються в електричному полі так само, як іони електроліту: іони гідрогену – до катоду, а гідроксильні – до аноду.

Анодні процеси.

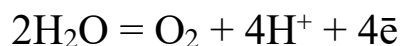
При вивченні анодних процесів треба враховувати, що матеріал анода у процесі електролізу може окиснюватися. У зв'язку з цим, треба розрізняти електроліз з інертними електродами (графіт, вугілля, платина) і електроліз з активними анодами. Активні аноди у процесі електролізу окиснюються і розчиняються.

На інертному аноді при електролізі водних розчинів лугів, оксигенвмісних кислот і їх солей, а також фтористого водню та фторидів проходить окиснення води з виділенням кисню.

У лужному середовищі:



А в нейтральному або кислому

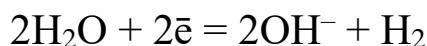
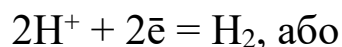


Оксигенвмісні аніони окиснюються не можуть за цих умов. При електролізі водних розчинів безоксигенових кислот (крім HF і фторидів) біля анода окиснюються аніони Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

Катодні процеси.

У катодному просторі одночасно будуть розряджатися два іони: позитивний іон електроліту (іони металів) та іон гідрогену – із води. Катіони активних металів у ряді напруг до Al (включно) на катоді не виділяються.

Замість них на катоді виділяється водень (H_2) за реакцією:



При електролізі водних розчинів солей, утворених катіонами металів, які розміщуються в ряді напруг після гідрогену на катоді відновлюються тільки катіони металів. Якщо сіль утворена катіонами металів, які розміщуються між Al і гідрогеном на катоді може відновлюватися і катіон металу і катіон гідрогену.

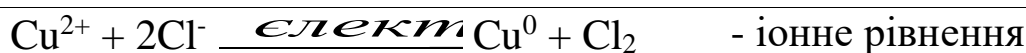
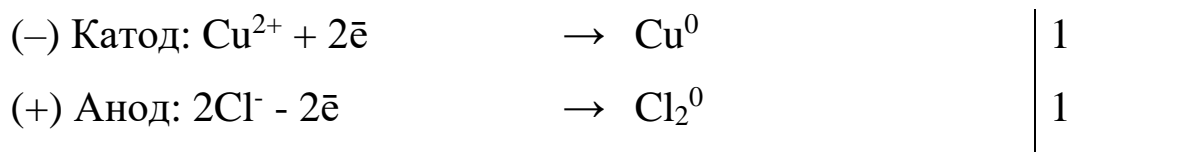
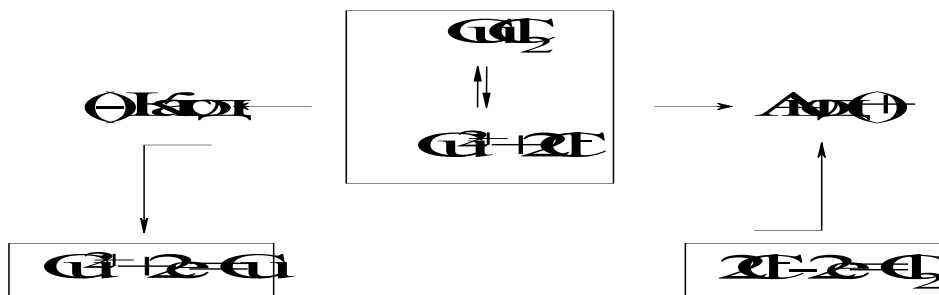
Кількість водню, і металу, які виділяються на катоді залежить від активності металу (положення в ряді напруг) і концентрації іонів гідрогену у розчині (рН).

Із суміші іонів на катоді першим почне відновлюватися той катіон, електродний потенціал якого більше, а на аноді першим буде окиснюватися той аніон, потенціал якого менший.

Приклади електролізу водних розчинів.

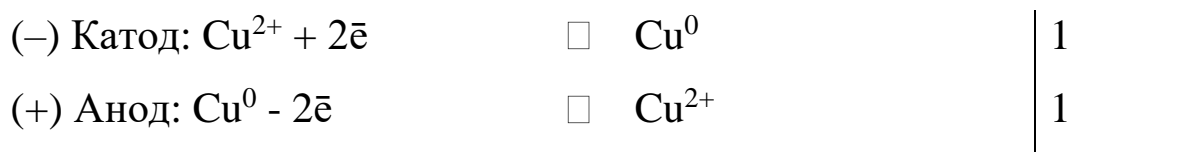
1. *Електроліз розчину CuCl₂.* Анод інертний. Розчин містить іони Cu²⁺, Cl⁻, а також H⁺ і OH⁻ із води.

Схема електролізу:



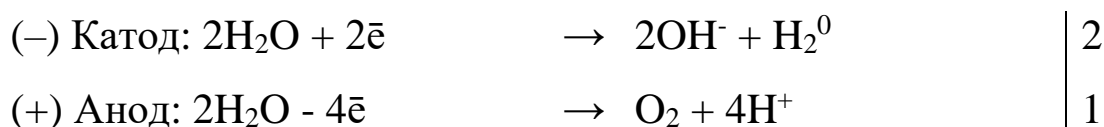
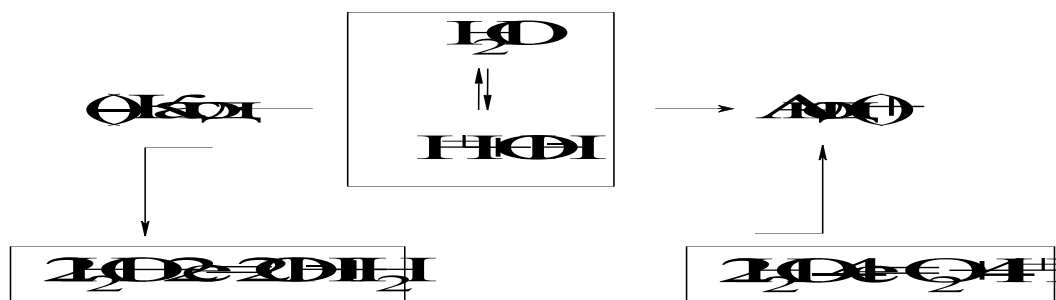
2. *Електроліз розчину CuSO₄.* Мідний анод.

Схема електролізу:



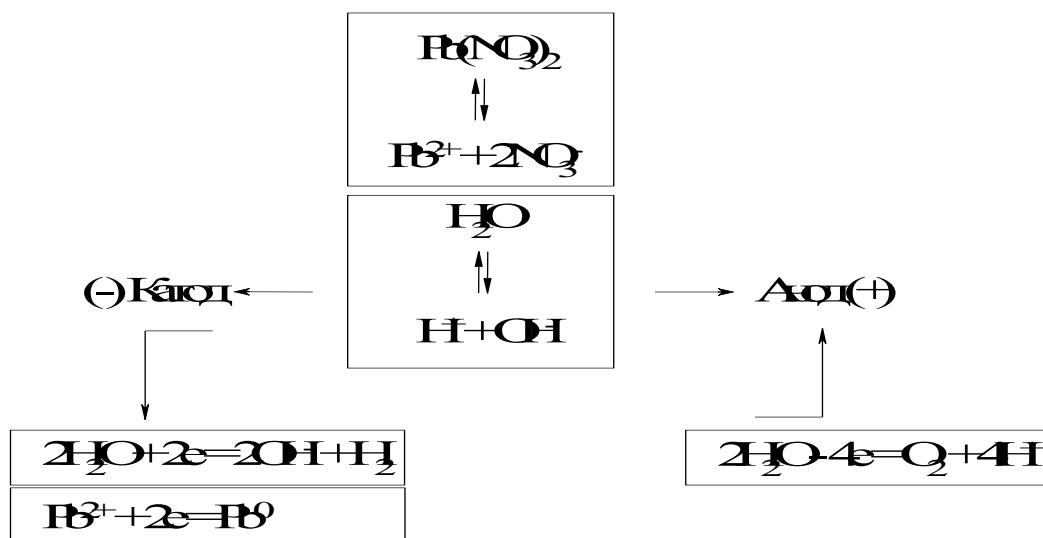
При електролізі CuSO₄ з мідним анодом протікає перехід міді з анода на катод.

3. Електроліз розчину K_2SO_4 .

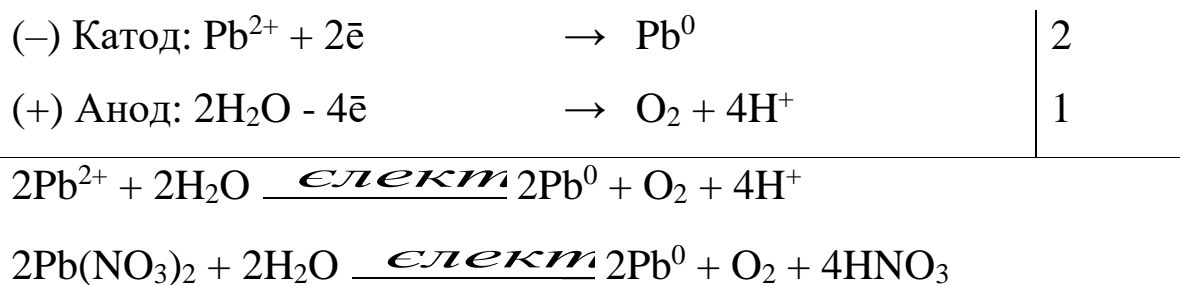


Таким чином при електролізі водного розчину K_2SO_4 розкладається тільки вода.

У процесі електролізу водного розчину $Pb(NO_3)_2$ на катоді відбуваються конкуруючі процеси, можуть відновлюватись як іони Pb^{2+} , так і гідроген-іони H^+ .



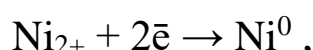
Але існує явище перенапруги гідрогену, тому фактично на катоді виділяється свинець:



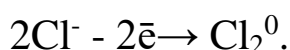
Потенціал розкладу та перенапруга.

Електроліз теоретично може перебігати, якщо прикладена напруга буде перевищувати власну ЕРС гальванічної пари. Мінімальний потенціал, який необхідний для розряду іонів називають потенціалом розкладу.

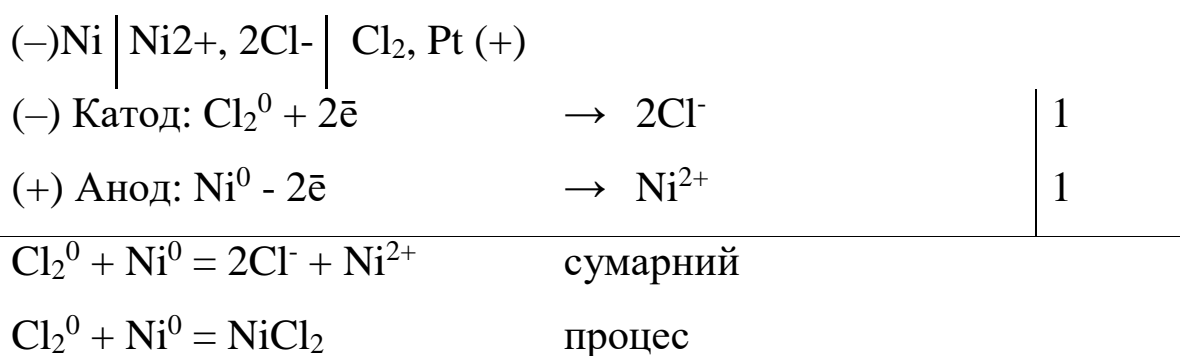
Якщо проводити електроліз розчину NiCl_2 з платиновими електродами з напругою 1.5 В, то електроліз швидко припиниться. На початку електролізу NiCl_2 на катоді буде виділятися нікель:



а на аноді будуть окиснюватися іони хлору:



У результаті утвориться гальванічний елемент:



ЕРС гальванічного елемента:

$$\Delta E = E^0_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} - E^0_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} = 1,36 - (-0,25) = 1,61\text{В}$$

Для того щоб електроліз цієї солі мав постійний перебіг, необхідно щоб напруга при електролізі перевищувала ЕРС.

На практиці потенціал розкладу $E_{\text{розк.}}$ завжди більший за ЕРС відповідного гальванічного елемента E .

$$E_{\text{розк.}} > \text{ЕРС}; \eta = E_{\text{розк.}} - E$$

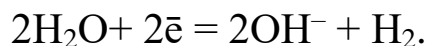
Величина η називається перенапругою.

На величину перенапруги впливає низка чинників: матеріал електродів, характер їх поверхні, температура розчину, густина струму та інше.

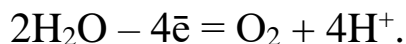
Величина перенапруги має значний вплив при промисловому електролізі.

З одного боку, велика перенапруга при електролізі призводить до значних втрат електроенергії, а з другого боку, у деяких випадках дозволяє проводити певні електрохімічні процеси водних розчинів. Так, наприклад, виділення із водних розчинів солей металів, із негативними стандартними електродними потенціалами, таких як: цинк, нікель, залізо, кадмій. Це було б неможливим за відсутності перенапруг: на катоді відновлювалися б гідроген-іони.

Під час заряду свинцевого кислотного акумулятора (Тема 10. “Хімічні джерела електричного струму”) на катоді, окрім основного процесу перетворення іонів Pb^{2+} на Pb , відбувається процес розряду гідроген-іонів:



На аноді також окрім основного процесу відбувається процес розряду води з утворенням кисню:



Але для виділення водню і кисню необхідна більша напруга, ніж для перебігу головних процесів заряду акумулятора. Це пояснюється перенапругою водню на свинці й кисню на оксиді свинцю (IV). Тобто, якщо б не існувало перенапруги, то не мали б можливості заряджати свинцевий кислотний акумулятор, тому що весь струм зарядки витрачався б на розклад води.

Закони електролізу.

Перший закон Фарадея – маса речовини, що виділяється на електроді під час електролізу, пропорційна кількості електрики, що пройшла крізь розчин електроліту:

$$m = \frac{M_{\text{ек}}}{F} I t,$$

де m – маса речовини, г; $M_{\text{ек}}$ – молярна маса еквівалента речовини, г/моль; I – сила струму, А; t – час, с; F – число Фарадея ($F = 96500$ Кл/моль), тобто кількість електрики, необхідної для електрохімічного перетворення одного еквівалента речовини.

Оскільки $I t = Q$ (де Q – кількість електрики, Кл), то:

$$m = \frac{M_{\text{ек}}}{F} Q .$$

Другий закон Фарадея – однакові кількості електрики, що проходять крізь розчини різних електролітів, під час електролізу виділяють еквівалентні кількості речовин:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{ек1}}}{M_{\text{ек2}}}.$$

Об'єднане рівняння першого та другого законів Фарадея:

$$m = \frac{M_{(X)} \cdot I \cdot \tau}{z \cdot F}$$

де $M_{(X)}$ – молярна маса речовини X, г/моль;

I – сила струму, А;

τ – тривалість електролізу, с;

F – число Фарадея, дорівнює 96500 Кл/моль;

z – кількість електронів, які приймають участь в електродній реакції.

Якщо при електролізі на електроді триває кілька процесів, то частка загальної кількості електрики, що витрачається на утворення однієї з речовин, називається *виходом за струмом* цієї речовини:

$$\eta_i = \frac{Q_i}{Q_0} 100, \%$$

де η_i – вихід за струмом речовини; Q_i – кількість електрики, що витрачена на утворення цієї речовини; Q_0 – загальна кількість електрики, що пройшла через електрод.

ЛІТЕРАТУРА.

1. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія (у 2-х томах). - Київ: Педагогічна преса, 2002. – 210 с.
2. Бурбан А.Ф., Брик М.Т., Забава Л.К. Окисно-відновні реакції. Навчально-методичний посібник. - Тернопіль: Мандрівець, 2011. - 48 с.
3. Яворський В.Т. Основи теоретичної хімії. Підручник. - Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2008. - 348 с.
4. Серeda А., Використання сучасної української хімічної термінології та номенклатури. Рекомендації Держстандарту України / Серeda А., Голуб О., Стоєцький А. - Тернопіль: Підручники і посібники, 2005. - 48 с
5. Н.С.Ахметов – Общая и неорганическая химия. М: Высшая школа, 1998 – 640 с.
6. А.М.Бутенко, В.І.Булавін, Т.П.Ярошок та ін. – Загальна хімія. К: Вища школа, 1997 – 392 с.
7. В.В.Григор'єва, В.М.Самійленко, А.М.Сич, – Загальна хімія. К: Вища школа, 1991 – 431 с.
8. И.А.Зубович – Неорганическая химия. М: Высшая шк., 1989 – 423 с.
9. М.Х.Карапет'янц, С.И.Дракин – Общая и неорганическая химия. М: Химия, 1981 – 632 с.
10. Н.В.Коровин – Общая химия М: Высшая школа, 1998 – 559 с.

11. М.И.Мартыненко, В.И.Спицын – Избранные главы неорганической химии. М: Издательство МГУ, 1986 – 287 с.
12. Неорганическая химия Дж.Хьюи. Структура вещества и реакционная способность. М: Химия, 1987 – 696 с.
13. Общая химия. (под ред. Е.М.Соколовской и Л.С.Гузеев) М: Издательство МГУ, 1989 – 640 с.
14. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. (под ред. Ю.А.Ершова) М: Высшая школа, 2000 – 560 с.
15. Э.Н.Рэмсен – Начала современной химии. Ленинград: Химия, 1989 – 784 с.
16. Б.Д.Степин, А.А.Цветков – Неорганическая химия. М: Высшая школа, 1994 – 608 с.
17. А.В.Суворов, А.Б.Никольский – Общая химия. СПб: Химия, 1997. – 624 с.
18. Я.А.Угай – Общая и неорганическая химия. М: Высшая школа, 1997. – 527 с.
19. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. -К.: Либідь. - 1997. – 336 с.
20. Вакулюк П. В., Забава Л. К., Бабич Н. М., Бурбан А. Ф. – Загальна хімія. К.:НаукМА, 2015. – 268 с.
21. Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М., Голуб О.А. Загальна хімія. - К.: Вища школа, 2009. – 230 с.

Навчальне видання

Шестакова Марина Володимирівна

Іванова Роксана Юріївна

ОСНОВИ ХІМІЇ

навчальний посібник

Верстка підготовлена до друку в авторській редакції.

За подані матеріали відповідають автори.