### Міністерство освіти і науки України

**Національний технічний університет**

**«Харківський політехнічний інститут»**

**Кафедра загальної та неорганічної хімії**

**Конспект лекцій з дисципліни**

**ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

для студентів хімічних та нехімічних спеціальностей

**Харків**

2023

## **Зміст**

сторінка.

|  |  |
| --- | --- |
| Лекція 1. Основні поняття і закони хімії................................. | 4 |
| Лекція 2. Будова атома.......................................................... | 9 |
| Лекція 3. Електронна конфігурація атома................................... | 12 |
| Лекція 4. Періодичний закон і періодична система елементів... | 16 |
| Лекція 5. Хімічний зв'язок. Будова речовини............................. | 20 |
| Лекція 6. Метод валентних зв'язків. Молекулярно-орбітальний метод... | 23 |
| Лекція 7. Енергія хімічних процесів.................................. | 28 |
| Лекція 8. Швидкість хімічної реакції...................... | 31 |
| Лекція 9. Хімічна рівновага................................................ | 33 |
| Лекція 10. Розчини. Концентрація розчинів. Основи фізичної  теорії розчинів....................................................... | 35 |
| Лекція 11. Теорія електролітичної дисоціації......................... | 40 |
| Лекція 12. Гідроліз солей......................................................... | 45 |
| Лекція 13. Дисперсні системи.................................................. | 47 |
| Лекція 14. Окислювально-відновні реакції..................... | 50 |
| Лекція 15. Електрохімічні системи....................................... | 54 |
| Лекція 16. Полімери............................................................... | 68 |
| Лекція 17. Хімічна ідентифікація......................................... | 71 |

**Лекція 1. Основні поняття і закони хімії**

**Хімія *- це наука про речовини, що вивчає їх склад, будову, властивості, а також їх перетворення***.

Природа, тобто навколишній світ, являє собою різні форми рухомої матерії, яка може існувати у вигляді елементарних частинок і полів. Взаємодіючи один з одним, частинки і поля утворюють більш складні системи – атоми. Атоми взаємодіють, утворюючи різні речовини. Кожна речовина має набір характерних ознак – властивостей, які відрізняють одну речовину від іншої. При зміні умов одні речовини можуть перетворюватися в інші – відбувається хімічна реакція. У певній сукупності речовини утворюють матеріали, які використовує людина. На основі хімічних знань створюються нові технології, що дозволяють отримувати принципово нові речовини і матеріали, метали і сплави, напівпровідникові і надпровідні матеріали, ліки, барвники, синтетичні матеріали та ін.

**ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ**

***Атом - це***  *найдрібніша частинка хімічного елемента, яка входить до складу молекул і зберігає хімічні властивості цього елемента.*

***Молекула - це*** *найменша частинка речовини, здатна до самостійного існування і володіє всіма хімічними властивостями даної речовини.* Молекули можуть містити різну кількість атомів: прості молекули газу - двохатомні, молекули води - триатомні, а білкові молекули містять сотні тисяч атомів.

***Хімічний елемент - це тип атома, що характеризується певним набором властивостей****. При взаємодії атомів одного і того ж елемента утворюється проста речовина,* яка є формою існування хімічного елемента у вільному стані. При з'єднанні різних атомів  **утворюється складна речовина, т.з.** **Хімічна сполука**.

Його утворюють не багато хімічних елементів, а кілька простих речовин. Це явище називається алотропією, **а кожне з цих**  простих речовин - алотропной модифікацією цього елемента. Існування таких модифікацій обумовлено різною кристалічною структурою простих речовин або різною кількістю атомів, що входять до складу молекул окремих алотропних форм. Як наслідок, алотропні **модифікації**  хімічного елемента відрізняються своїми фізичними модифікаціями властивості і хімічна реакційна здатність. Наприклад, алмаз і графіт кардинально відрізняються за своїми фізичними і хімічними властивостями, але вони є алотропними модифікаціями одного і того ж хімічного елемента - вуглецю.

Однією з найважливіших характеристик атомів і молекул є їх маса. **Абсолютні величини (тобто маси, виражені в грамах) дуже малі, наприклад, маса атома водню дорівнює 1,67 × 10-24** г. Тому для практичних цілей була введена атомна одиниця маси (а.о.м.**), що становить 1/12 маси атома ізотопу вуглецю з масовим числом, рівним 12 – 12С**:

**1 а.о.м. = 1,667·10-24 г.**

Маса атома, виражена в атомних одиницях маси, називається **відносною атомною масою** і позначається **Ar**. *Відносна атомна маса є безрозмірною величиною і показує, у скільки разів маса даного атома більша за 1/12 маси  12С. Наприклад, A*r(S) = 32.

Маса молекули, виражена в атомних одиницях маси, називається відносною молекулярною масою  **і позначається** п**. Знаючи формулу хімічної сполуки, можна обчислити його молекулярну масу** як суму відносних атомних мас всіх атомів, що входять до його складу. Наприклад, Mr(H2SO4) = 2· Ar(H) + A r(S) + 4· Ar(O) = 2·1 + 32 + 4·16 = 98.

У хімії широко використовується одиниця кількості речовини – **моль.** **Моль - це кількість речовини, яка містить стільки структурних одиниць (атомів, молекул, іонів і т.д.) даної речовини, скільки в  *12 г ізотопу вуглецю 12С. Підраховано, що***  *в 12 г 12С міститься 6,02 × 1023 атома. Це число називається числом Авогадро* і позначається NA. Отже, **в одному молі будь-якої речовини міститься 6,02×1023 частинок**.

Маса одного моля речовини називається молярною масою речовини і позначається М. Молярна маса речовини – це відношення маси речовини (m) до кількості речовини **(ν): M =** m/**ν**. Молярна маса зазвичай виражається в грамах на моль (г/моль) *і чисельно дорівнює відносній молекулярній масі. Наприклад, M(H2SO4) = 98 г/моль.*

Об'єм, який займає один моль газу за нормальних умов (**температура 0°С, тиск 760 мм рт.ст. або 101,325 кПа**), називається **молярним об'ємом**. Позначається Vm і дорівнює  **22,4 л/моль.**

Хімічні реакції зображуються за допомогою хімічних рівнянь. Прийнято виділяти наступні **види хімічних реакцій**:

1. **Складні** реакції: А + В = АВ

Наприклад, CaO + CO2 = CaCO3

2. **Реакції розкладання**: АВ = А + В

Наприклад, CaCO3 = CaO + CO2

3. **Реакції заміщення**: АВ + С = АС + В

Наприклад, Zn + CuSO 4 = Cu + ZnSO4

4. **Реакції обміну**: АВ + КД = АД + СВ

Наприклад, CaO + 2HCl = CaCl 2 + H2O

**ОСНОВНІ ЗАКОНИ**

Основним законом хімії є закон  **збереження маси речовин,** який був виведений російським вченим М. В. Ломоносовим в 1748 р Маса  ***речовин, що вступають в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися в результаті реакції****.* Таким чином, в хімічній реакції число взаємодіючих атомів залишається незмінним, відбувається лише їх перебудова з руйнуванням вихідних речовин.

З законом збереження маси речовини тісно  **пов'язаний закон збереження** енергії:  ***енергія не виникає з нічого і не зникає безслідно, але одні види енергії можуть бути перетворені в інші в строго еквівалентних кількостях****.* Наприклад, при розкладанні солей під впливом електричного струму електрична енергія перетворюється в хімічну, а при розрядці акумулятора відбувається зворотний процес – перетворення хімічної енергії в електричну.

У 1799 році французький вчений Жозеф Луї Пруст сформулював **закон сталості складу**: ***кожна хімічна сполука має постійний якісний і кількісний склад, незалежно від способу його отримання.***

Пізніше був сформульований **закон еквівалентів:** речовини взаємодіють один з одним в кількостях, пропорційних їх еквівалентам***.* Еквівалент (Е)  *- це реальна або умовна частинка речовини, яка може заміщати, приєднувати або вивільняти один іон водню в кислотно-основних або іонообмінних реакціях або один електрон в окислювально-відновних реакціях.*** «Справжня частинка» відноситься до реально існуючих сполук (KOH, H2SO4, H2O), а «умовна» частинка відноситься до часток цих реальних частинок (  1/2H2SO4, 1/5KMnO4). Еквівалент, як атом, молекула або іон, є безрозмірною величиною, а його склад виражається хімічними формулами і символами. Кількість еквівалента речовини вимірюється в молях.  Маса 1 моль еквівалентів називається *молярною масою еквівалентів* (М**)** і виражається в г/моль.

Молярна маса еквівалентів речовини, що бере участь в *окислювально-відновній* реакції, обчислюється наступним чином:

,

де М - молярна маса речовини; ne - число електронів, доданих однією молекулою окислювача або подарованих однією молекулою відновника.

Молярну масу кислотних або лужних еквівалентів, що беруть участь в *кислотно-лужної* реакції, обчислюють за формулою

,

де n - число функціональних груп: для *кислот* - число атомів водню, заміщених металом в даній реакції ; для основ - число гідроксильних груп, заміщених кислотним залишком в даній реакції.

Молярну масу еквівалентів  *солей в* обмінних *реакціях обчислюють за формулою:*

,

де n - число іонів металів, що беруть участь в реакції кожної молекули; |c.o.| - абсолютна величина ступеня окислення іона металу.

Молярна маса оксидних еквівалентів обчислюється за формулою:

,

де n - число катіонів, що відповідає оксиду основи або число аніонів, що відповідає оксиду кислоти; - абсолютна величина ступеня окислення катіона або аніона.

Для визначення молярної маси еквівалентів  *елемента*  в з'єднанні можна скористатися формулою

,

де MA — молярна маса атома елемента; |c.o.| - абсолютна величина ступеня окислення елемента.

У загальному випадку **закон еквівалентів формулюється так**: маси речовин, що вступають в реакцію один з одним, прямо пропорційні молярним масам їх еквівалентів:

.

У 1811 році італійський вчений Амедео Авогадро висунув гіпотезу, яка пізніше була підтверджена великою кількістю експериментальних даних і названа законом Авогадро:  ***рівні обсяги газів при однакових умовах (тиску і температурі) містять рівну кількість молекул.*** Із закону Авогадро можна вивести  **висновок**: ***за нормальних умов 1 моль будь-якого газу займає об'єм, рівний 22,4 літра.***

**Лекція 2. Будова атома**

Атом - це найдрібніша частинка хімічного елемента, яка зберігає всі свої хімічні властивості. Атом складається з позитивно зарядженого ядра і електронів, що обертаються навколо нього, а ядро - з протонів і нейтронів. Всі електрони атома утворюють його електронну оболонку, будова якої визначає багато хімічних властивостей елемента.

**Електрон (ē)** - це *негативно заряджена мікрочастинка, яка входить до складу атома і несе найменший електричний заряд.* Заряд електрона в кулонах виявився вкрай малим (1,6⋅10-19 Cl), тому для зручності значення цього «елементарного» заряду прийнято за одиницю qe = -1. Оскільки атом в цілому електронейтральний, то число електронів, що рухаються навколо ядра, дорівнює заряду ядра цього атома. Наприклад, заряд ядра атома натрію дорівнює +11. Навколо ядра знаходиться 11 електронів із загальним негативним зарядом -11. Найпростішим складом є ядро атома водню – одне позитивний заряд і маса, близька до одиниці атомної маси. Ядро водню назвали **протоном**. **Протон (р+)** - це  *мікрочастинка, яка входить до складу ядра атома і має позитивний заряд qp = +1 і масу, близьку до 1 а.у.м.* У будь-якому атомі число протонів в ядрі дорівнює числу електронів. **Нейтрон (n0)** - це  *електронейтральна мікрочастинка, що входить до складу ядра атома, його маса, як і маса протона, близька до 1 а.у.м.*

Маса електронів в атомі дуже мала – він майже в дві тисячі разів легший за протон, тому масою електрона в атомі нехтують і масою атома вважають рівною сумі мас протонів і нейтронів, тобто сумі числа протонів і нейтронів в атомі.

Більшість елементів у природі зустрічаються у вигляді атомів, що характеризуються різними атомними масами. Такі атоми називаються ізотопами **–** атомами, які мають однаковий заряд ядра, але різні атомні маси*. Це пов'язано з тим, що вони містять однакову кількість протонів, але різну кількість нейтронів. Наприклад, ізотопами*  водню є протий, дейтерій і тритій. Ядро протию складається з одного протона, дейтерія - з одного протона і одного нейтрона. Тритій складається з одного протона і двох нейтронів.

Атоми різних ізотопів одного і того ж елемента поряд з різними ядерними властивостями мають однакову будову електронної оболонки, тому хімічні і фізичні властивості ізотопів практично однакові.

**Будова електронної оболонки**

Електрони характеризуються двоїстою природою: вони мають властивості як частинок, так і хвиль. Для рухомого електрона неможливо вказати його точне місце розташування, можна лише визначити ймовірність знаходження електрона в різних частинах внутрішньоатомного простору. *Область простору, в якій найімовірніше знаходиться електрон,*  називається **атомною орбіталлю** (АО).

Стан електрона в атомі характеризується чотирма квантовими числами.

**Головне квантове число n визначає енергію електрона в атомі і розмір АО*, тобто відстань електрона від ядра. Головне квантове число*** n *приймає значення цілих чисел 1, 2, 3, 4...*  *Сукупність електронів з однаковим значенням n* називається **енергетичним рівнем.** Електрони першого енергетичного рівня від ядра (*n=1) мають найменшу енергію, зі збільшенням n* енергію електрона і відстань його від ядра збільшуються. *Стан атома, коли його електрони знаходяться на таких енергетичних рівнях, що їх повна енергія мінімальна,*  називається **основним,**  або **незбудженим.** *Стани з більш високими енергетичними значеннями* називаються **збудженими.** Енергетичні рівні позначаються буквами:

Числове значення *n* 1 2 3 4 5 6 7

Буквене позначення:  *К, Л, М, Н, О, П, К.*

На одному енергетичному рівні можуть існувати атомні орбіталі різної форми, що відрізняються один від одного енергією. Тому енергетичні рівні поділяються на підрівні. ***Енергія електрона на підрівні і форма атомної орбіти*** характеризується **орбітальним квантовим числом *l****.* Значення l залежить від головного квантового числа: *l* приймає значення від 0 до (n-1), тобто 0, 1, 2, 3... (*П–*1). *У межах даного енергетичного рівня сукупність електронів, що характеризуються однаковою величиною l,* називається **енергетичним підрівнем.** Підрівні позначаються буквами:

Орбітальне квантове число *l* 0 1 2 3

Позначення енергетичного підрівня *s p d f.*

Таким чином, при *l*  = 0, 1, 2, 3 електрони розташовуються на s-, p-, d- і f-підрівнях відповідно. З огляду на значення основного квантового числа *n, найменшу енергію мають електрони s-підрівня, за ними йдуть p-, d- і f-підрівні.* Електрони різних підрівнів називаються s-, p-, d-, f-електронами*. У цьому випадку ми також говоримо про стани* s-, p-, *d*-, f-електронів *,* або s-, p-, *d-, f-атомні* орбіталі.

Так, *перший* рівень (n = 1) має один підрівень (s), другий рівень (n = 2) - два підрівні (s і p), третій (n = 3) - три (s, p, d), *а четвертий (*n = 4) - чотири (s, p, d, *f). В оболонках атомів відомих нині елементів*  електрони накопичують не більше чотирьох *підрівнів* на кожному рівні. Рівні *O*  *(n = 5), P (n = 6) і Q* (n = 7) містять по чотири підрівні.

Кожен підшар складається з орбіталей, кількість яких визначається магнітним квантовим числом ml. **Магнітне квантове число ml визначає  *можливі орієнтації орбіталі в просторі***, пов'язане з орбітальним квантовим числом і може приймати цілі значення від ***–l до*** +l*, включаючи нуль. Деяка величина* l *відповідає*  *(2l+1)* можливим значенням магнітного квантового числа. Кількість  *значень*  ml вказує на кількість атомних орбіталей на підрівні та кількість можливих напрямків, у яких вони можуть переміщатися в просторі.

Для s-підрівня l = 0 і тому ml має єдине *значення: ml = 0. Таким чином, на*  s-підрівні існує одна *s-орбіталь, яка симетрична ядру атома*. Для *p-підрівня*  , *l = 1 і ml* приймає три значення: –1, 0, 1, тобто *Р-підрівень має*  три *р-орбіталі, і вони орієнтовані по трьох осях координації;*  *d-підрівень (*l=2) має п'ять значень ML*: –2, –1, 0, 1, 2*, а отже, п'ять d-орбіталей, які орієнтовані в п'  яти різних напрямках;*f-підрівень (*l=3) має сім значень ML*: –3, –2, –1, 0, 1, 2, 3, тобто*  сім f-орбіталей. Число орієнтацій f-орбіталей *дорівнює семи.*

Умовно атомні орбіталі АО позначаються у вигляді квадрата (квантової комірки) . Відповідно, для *s*- на підрівні є одне АТ для *підрівень – три АО, для d*- підрівень – п'ять акціонерних товариств для *f‑*підрівень – сім АО.

Таким чином, електрони в атомі розташовані відповідно до енергетичних рівнів, відстань від ядра яких характеризується значенням основного квантового числа n; *рівні складаються з підрівнів*, число яких для кожного рівня не перевищує значення n*; У свою чергу, підшар складається з орбіталей, форма яких визначається значенням орбітального*  квантового числа L, а число - числом значень магнітного квантового числа *ml.* Квантові числа n, l*, m l* характеризують орбіталь.

Крім переміщення навколо ядра, електрон обертається навколо власної осі. Цей рух називається «спіном». Спінове квантове число ms **характеризує два *можливі напрямки обертання електрона навколо власної осі*** (за годинниковою стрілкою або проти годинникової стрілки). Спінове квантове число ***ms*** приймає два значення: +1/2  *і -*1/2 . Електрони з різними спінами прийнято позначати протилежно спрямованими стрілками ↓↑.

Чотири квантових числа *n, l, m, l*, *ms* повністю характеризують стан електрона в атомі.

**Лекція 3. Електронна конфігурація атома**

*Порядок, у якому електрони розподіляються між енергетичними рівнями та підрівнями в оболонці атома,* називається його  **електронною конфігурацією. При записі електронної конфігурації номер рівня (основне квантове число) позначається цифрами 1, 2, 3, 4..., підрівень (орбітальний квантовий номер)**  позначається буквами s, p, d, f. Кількість електронів на підрівні позначається цифрою, яка записується у верхній частині символу підрівня. Наприклад, електронна конфігурація атома сірки має 16S 1s22s22p63s23p4 і ванадій 23V 1s22s22p6 3s23p63d34s2.

Порядок розподілу електронів по енергетичних рівнях підпорядковується ряду принципів.

Згідно з **принципом Паулі*, в атомі не може бути двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел.*** Принцип Паулі визначає максимальну кількість електронів на одній орбіталі, рівні та підрівні. Оскільки АО характеризується трьома квантовими числами  *n, l, m l, то*електрони даної орбіталі можуть відрізнятися тільки спіновим квантовим числом *мс*. Але *ms* може мати тільки два значення: +1/2  і -1/2. Отже, на одній орбіталі може бути не більше двох електронів з протилежно спрямованими спінами. Максимальне число електронів на енергетичному рівні визначається як 2n2, а на підрівні - як 2(2l+1). Максимальне число електронів, розташованих на різних рівнях і підрівнях, наведено в таблиці 1. 1.

Таблиця 1

Максимальна кількість електронів на квантових рівнях і підрівнях

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Рівень енергії | Енергетичний підрівень | Можливі значення магнітного квантового числа *ml* | Кількість АТ  на | | Максимальна кількість електронів на | |
| Підрівень | Рівень | Підрівень | Рівень |
| *K* (*n=1)* | *s* (*l=0)* | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| *L* (*n=2)* | *s* (*l=0)*  *p* (*l=1)* | 0  –1, 0, 1 | 1  3 | 4 | 2  6 | 8 |
| *M* (*n=3)* | *s* (*l=0)*  *p* (*l=1)*  *d* (*l=2)* | 0  –1, 0, 1  –2, –1, 0, 1, 2 | 1  3  5 | 9 | 2  6  10 | 18 |
| *N* (*n=4)* | *s* (*l=0)*  *p* (*l=1)*  *d* (*l=2)*  *f* (*l=3)* | 0  –1, 0, 1  –2, –1, 0, 1, 2  –3, –2, –1, 0, 1, 2, 3 | 1  3  5  7 | 16 | 2  6  10  14 | 32 |

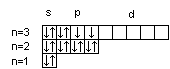
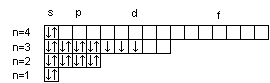
Послідовність заповнення орбіталей електронами здійснюється за **принципом мінімальної енергії**, згідно з яким ***електрони заповнюють орбіталі в порядку зростання енергетичного рівня орбіталей.*** Порядок орбіталей за енергією визначається правилом Клечковського**:**  збільшення енергії, і, відповідно, заповнення орбіталей  ***відбувається в порядку зростання суми (n+l), а якщо сума рівна (n+l) – у порядку зростання n.***

Хімічні властивості атомів визначаються головним чином будовою зовнішніх енергетичних рівнів, які називаються *валентними* рівнями. Повністю завершені енергетичні рівні не беруть участі в хімічній взаємодії. Тому для стислості їх часто позначають символом попереднього благородного газу. Наприклад, для сірки: [Ne]3s23p4; для ванадію: [Ar]3 d34s2. При цьому скорочене позначення чітко виділяє валентні електрони, що визначають хімічні властивості атомів елемента.

Залежно від того, який підрівень в атомі заповнюється останнім, всі хімічні елементи поділяються на 4 електронні сімейства: s-, p-, d-, f-елементи. Елементи, атоми яких останніми заповнюють s-підрівень зовнішнього рівня, називаються s-елементами.  *У* s-елементах s-електрони *є*  s-електронами зовнішнього енергетичного рівня. У *п-*  *Елементи в останню чергу заповнюються p-підрівнем зовнішнього рівня. У них валентні електрони розташовуються на* p- і s-підрівнях зовнішнього шару. У випадку d-елементів *d-підрівень* презовнішнього рівня заповнюється останнім*,*  а s-електрони зовнішнього і d-електрони *дозовнішнього* енергетичного рівнів - валентними електронами*. При* f*-* Останній елемент заповнюється *F-підрівнем* третього зовнішнього енергетичного рівня.

Електронну конфігурацію атома можна зобразити у вигляді діаграм розташування електронів у квантових осередках, які є графічним зображенням атомної орбіталі. Кожна квантова комірка може мати не більше двох електронів з протилежно спрямованими спінами. 

Порядок електронів в межах одного підрівня визначається **правилом Гунда**: ***всередині підрівня електрони розміщуються так, щоб їх сумарний спін був максимальним****.* Іншими словами, орбіталі цього підрівня заповнюються спочатку одним електроном з тими ж спінами, а потім другим електроном з протилежними спінами.

16С 23В 

Сумарний спін *р-електронів* третього енергетичного рівня атома сірки Σ*мс*  = 1/2 – 1/2 + 1/2 + 1/2 = 1; d-електрони атома ванадію – Σ*ms*  = 1/2 + 1/2 + 1/2  = 3/2.

Найчастіше графічно зображується не вся електронна формула, а тільки ті підрівні, на яких розташовані валентні електрони, наприклад,

16-Х РР. 3С2 3П4 ; 23 В... 3д34с2  .

У графічному зображенні електронної конфігурації атома в збудженому стані поряд із заповненими зображуються вакантні валентні орбіталі. Наприклад, в атомі фосфору на третьому енергетичному рівні є один s-AO, три p-AO і п'ять d-AO. Електронна конфігурація атома фосфору в основному стані виглядає наступним чином

15Р... 3С2 3П3  .

Валентність фосфору, що вимірюється числом неспарених електронів, дорівнює 3. При переході атома в збуджений стан електрони стану 3s випаровуються, і один з електронів з *s-підрівня* може переміщатися на d-підрівень:

Р\*... 3С2 3 *П3* 3Д1 

При цьому валентність фосфору змінюється від трьох (PCl3) в основному стані до п'яти (PCl5) в збудженому стані.

**Лекція 4. Періодичний закон і періодична система елементів**

У 1787 році було відомо 33 елементи, в 1860 році – вже 61, тому перед вченими постала проблема систематизації відомих елементів.

У 1829 році Йоганн Вольфганг Деберейнер встановив закон **тріад:** існують триплети елементів, близьких за хімічними властивостями, а маса середнього елемента в тріаді приблизно дорівнює середньому арифметичному атомним масам для двох крайніх*. Серед тризвуків* Деберейнер виділив Li-Na-K, Ca-Sr-Ba, S-Se-Te і Cl-Br-I.

У 1862 році Олександр де Шанкуртуа запропонував  **гвинтову модель**. Він розташував всі відомі елементи в порядку збільшення атомної маси по гвинтовій лінії, описаної навколо циліндра. При цьому подібні елементи розташовувалися один під одним.

У 1864 році Джон Ньюлендс запропонував  **закон октав**. Він розташував елементи в порядку збільшення атомної маси і помітив, що кожен восьмий елемент має схожі властивості з першим елементом. Тому він розділив ряд на стовпчики по сім елементів. Однак ця система виключала можливість відкриття нових елементів, і багато елементів випали з місця.

У 1869 році Дмитро Іванович Менделєєв (1834-1907) відкрив  **періодичний закон хімічних елементів**: **«*Властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів періодично залежать від величини атомних ваг елементів*».** Графічним зображенням цього закону є періодична система елементів.

До заслуг Д. І. Менделєєва можна віднести те, що він вважав періодичність зміни сукупності всіх властивостей (як фізичних, так і хімічних). Крім того, він залишив порожні клітини в системі елементів: екаалюміній (галій був відкритий в 1875 році), екабор (скандій в 1879 році), екасиліцій (германій в 1885 році). Менделєєв виправив атомні маси для Cr, In, Pt, Au і U і помістив K після Ar, Ni після Co, а I після Te, хоча в цьому випадку атомна маса елементів, названих першими, більше, ніж у других.

У 1913 році Генрі Мозлі встановив, що порядковий номер елемента в періодичній системі чисельно дорівнює заряду ядра. Тому в **сучасному формулюванні закон періодичності** звучить так:  ***Властивості хімічних елементів, а також властивості і форма утворених ними сполук періодично залежать від заряду їх атомів і визначаються періодично повторюваними подібними електронними конфігураціями їх атомів****.*

Таблиця Менделєєва складається з періодів і груп. **Період** - це *послідовний ряд елементів, розташованих в порядку зростання заряду ядра їх атомів, електронна конфігурація яких змінюється від ns1 до ns2np6 (або до ns2 для першого періоду).* Всі періоди починаються з s-елемента і закінчуються p-елементом (в першому періоді - s-елементом). Малі періоди містять 2 і 8 елементів, великі - 18 і  *32* елементи*, а сьомий період залишається неповним. Число елементів в періодах 2-8-18-32*  відповідає максимально можливому числу електронів на відповідних енергетичних рівнях: на першому - 2 електрони, на другому - 8, на третьому - 18, на четвертому - *32 електрони. У періодах ліворуч*  Праворуч послаблюються металічні властивості і кислотна природа сполук і посилюються неметалічні властивості і кислотність сполук.

По вертикалі в таблиці представлено 8 **груп**, в яких елементи зі схожими властивостями розміщуються один під одним. *Атоми елементів однієї групи мають однакову кількість валентних електронів*. Число валентних електронів в оболонці атома зазвичай дорівнює числу групи, в якій знаходиться елемент, і визначає найвищий ступінь окислення елемента. Групи поділяються на підгрупи – головні та *другорядні*. До підгруп належать елементи зі схожою електронною структурою (аналогові елементи). Основні (А*) підгрупи містять s-елементи (I, II групи) і p-елементи (*групи III-VIII). В атомах елементів основних підгруп валентні електрони знаходяться при *s*- і p- підрівнів зовнішнього енергетичного рівня і їх загальна кількість дорівнює числу групи. В основних підгрупах при переході зверху вниз посилюються металічні властивості, основний характер сполук і їх стійкість в найнижчому ступені окислення. Наприклад, для елементів IV групи А можливі ступені окислення +2 і +4. Вуглець найбільш характеризується ступенем окислення +4, тому чотиривалентні вуглецеві сполуки стійкі і не виявляють окислювальних властивостей. Свинець має більше металевих властивостей, ніж вуглець, і має ступінь окислення +2, тому сполуки свинцю зі ступенем окислення +4 є окислювачами.

Підгрупи бічних (В) містять d- і f-елементи. *Валентні електрони в атомах*  d-елементів знаходяться на  *s-підрівні зовнішнього і d-підрівні* передзовнішнього енергетичного рівнів. У вторинних підгрупах, крім підгрупи скандію, при переході зверху вниз послаблюються властивості металів, посилюється кислотний характер сполук і їх стійкість до найвищого ступеня окислення.

*d-елементи* бічних підгруп, як правило, виявляють змінні ступені окислення. Природа сполук, які вони утворюють, залежить від ступеня окислення елемента. Сполуки, в яких елемент знаходиться в найнижчому ступені окислення, мають основний характер, у вищому ступені окислення – кислий, в проміжному стані – амфотерний. Наприклад, хром проявляє ступені окислення +2, +3, +6, а природа оксидів, які він утворює, така:

Cr+2O Cr+  6O3

Основна амфотерна кислота

Елементи основної і другорядної підгруп сильно відрізняються за своїми властивостями. Загальними для елементів головної і другорядної підгруп є формули вищих оксидів і їх гідроксидів. Переважаючими основними властивостями володіють вищі оксиди і відповідні їм гідроксиди елементів I–III груп (крім бору), а кислотними — IV–VII груп (табл. 2).

Таблиця 2

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Група | Я | ІІ | ІІІ | ІV | V | VI | VII |
| Чудова формула оксиду |  |  |  |  |  |  |  |
| Формула гідроксиду | ЕОН | E(OH)2 | E(OH)3 | H2EO3 | NEO3 | H2EO4 | NEO4 |
|  | *База* | | | *Кислота* | | | |

Для елементів основних підгруп загальні формули водневих сполук (гідридів) (табл. 3):

Таблиця 3

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Підгрупа | І А | ІІ А | ІІІ А | ІV А | В А | VI А | VII А |
| Формула гідриду |  |  |  |  |  |  |  |
|  | *Суцільний* | | | *Газоподібних* | | | |

Оскільки електронна будова атомів елементів періодично змінюється, то періодично змінюються і властивості елементів, що визначаються їх електронною будовою, наприклад, енергія іонізації, спорідненість до електрона, електронегативність.

*Енергія, необхідна для від'єднання електрона* від атома, називається енергією іонізації (Ei). В результаті іонізації **атом перетворюється в позитивно заряджений іон Е0-е→Е**+. Ei виражається в електрон-вольтах (еВ) і є мірою  відновної здатності елемента. Чим менше Ei, тим сильніше відновна здатність елемента . В елементах цього ж періоду при переході від лужного металу до благородного газу Заряд ядра поступово збільшується, а радіус атома зменшується. Тому енергія іонізації поступово зростає, а відновні властивості слабшають. В основних підгрупах зі збільшенням порядкового номера елемента збільшується радіус атома, зменшується енергія іонізації, підвищується відновна активність *s*- і p-елементів. У вторинних підгрупах при збільшенні порядкового числа Ei знижується відновна активність d-елементів.

*Енергія, що вивільняється, коли електрон приєднується до атома і перетворює його на негативний іон*, називається спорідненістю до електрона (ЕЕ): E+ē→E**–. Вона виражається в електрон-вольтах і є мірою окислювальної сили елемента. Чим його більше**  , тим сильніше окислювальні властивості елемента. Зі збільшенням порядкового номера елемента Його збільшується періодами, а зменшується групами. Фтор має найбільшу  спорідненість до електрона, кисень, хлор. Також вони є найсильнішими окислювачами.

**Електронегативність - це здатність атома притягувати електронну густину від інших** атомів. Ті атоми, які легко втрачають свої електрони, називаються електропозитивними*, а атоми, які отримують електрони, -* електронегативними*. На початку кожного періоду знаходяться елементи з найнижчою електронегативністю, типові метали*, а в кінці періоду (до благородного газу) -  *елементи з найвищою електронегативністю*. електронегативність – типові неметали. Найбільш електронегативним елементом є фтор, найбільш електропозитивним - францій.

**Лекція 5. Хімічний зв'язок. Будова речовини**

Всі речовини утворюються в результаті утворення між атомами, що входять до їх складу, міцних зв'язків, званих хімічними зв'язками.

Хімічний зв'язок відбувається в результаті електростатичної взаємодії позитивно заряджених атомних ядер і негативно заряджених електронів, а також електронів один з одним.

Розрізняють три основних типи хімічних зв'язків – іонні, ковалентні та металеві. У чистому вигляді кожен з цих видів спілкування зустрічається вкрай рідко. Крім основних типів зв'язку, існують різні типи міжмолекулярних взаємодій, такі як взаємодії ВандерВаальса (диполь-диполь, індукція, дисперсія), водневі зв'язки та ін.

Будова і властивості молекул або інших частинок характеризуються рядом параметрів хімічного зв'язку, таких як енергія зв'язку, довжина зв'язку (міжатомні відстані) і валентний кут (кут між уявними лініями, що проходять через ядра атомів).

Хімічний зв'язок утворюється тільки в тому випадку, якщо повна енергія системи (сума кінетичної і потенційної енергій) зменшується при зближенні атомів (двох і більше). *Кількість енергії, що виділяється при утворенні хімічного зв'язку,*  називається енергіями зв'язку і вимірюється в кДж/моль. Енергія зв'язку є мірою його міцності – чим вища енергія зв'язку, тим міцніша молекула, тим менша довжина зв'язку.

ІОНІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Іонний хімічний зв'язок утворюється в результаті електростатичної взаємодії негативно і позитивно заряджених іонів. Умовою утворення іонного зв'язку є велика різниця в значеннях електронегативності атомів, що утворюють молекулу. Вважається, що іонний зв'язок утворюється між елементами, різниця електронегативності яких досягає або перевищує 2,0. До найбільш типових сполук на іонному зв'язку відносяться лужні і лужноземельні галогеніди металів.

При утворенні іонного зв'язку атоми прагнуть віддавати або отримувати таку кількість електронів, що структура їх зовнішньої електронної оболонки подібна до структури найближчого інертного газу (вісім електронів на зовнішньому енергетичному рівні).

Наприклад, хлорид натрію (NaC1) складається з катіонів Na+ і аніонів С1-, які є продуктами, що утворюються в результаті окислення атомів натрію і відновлення атомів  хлору:

Na – 1ē = Na+ (1s22s22p6)

Cl + 1ē = Cl- (1s22s22p63s23p6)

У звичайних умовах іонні сполуки є кристалічними речовинами. У кристалічній решітці іонних сполук іон одного знака оточений певним числом іонів протилежного знака, число яких визначається співвідношенням іонного радіуса. Кожен іон притягує до себе іони протилежного знака в будь-якому напрямку. Тому іонний зв'язок характеризується неспрямованістю і ненаситністю.

КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

У молекулах, утворених атомами з подібними значеннями електронегативності, реалізується ковалентний зв'язок.

Ковалентний зв'язок утворюється в результаті усуспільнення пари електронів двома атомами. В утворенні ковалентного зв'язку беруть участь так звані «валентні» електрони - електрони зовнішньої оболонки атома.

У разі утворення двохатомної молекули, наприклад, Н2, зближення двох атомів призводить до взаємного проникнення їх атомних орбіталей один в одного (рис. 1). При цьому електронна щільність в міжядерному просторі збільшується і сприяє притяганню ядер. Ядра атомів притягуються один до одного, і енергія системи зменшується. Енергія, що вивільняється, називається енергією зв'язку. Відстань між жилами має оптимальне значення, що характеризується довжиною зв'язку. Наближення ядер на ближчу відстань призводить до їх взаємного відштовхування.



N N H2

рис. 1

При утворенні молекули між однаковими атомами (молекулами водню, кисню, азоту, хлору) область максимального перекриття атомних орбіталей знаходиться на однаковій відстані від обох ядер. Цей зв'язок називається **ковалентним неполярним зв'язком**. У таких молекулах електронна пара належить однаково обом атомам. До неполярних молекул належать будь-які двохатомні гомоядерні молекули –Н2, N2, O2, F2, C12, Br2, I2 та ін. У разі, коли в утворенні зв'язку беруть участь різні атоми (з різною електронегативністю), електронна густина зміщується в бік більш електронегативного атома. Такий зв'язок називається **ковалентним полярним** зв'язком. Прикладами молекул з таким зв'язком є галогеніди водню (HC1, HBr, HI), вода, сірководень (H2S), аміак (NH3), оксиди вуглецю (CO, CO2) та ін.

Ковалентний зв'язок характеризується насиченістю і спрямованістю. Спрямованість виражається значеннями валентних кутів, насичення визначається числом електронів, які можуть брати участь в утворенні зв'язку.

Лекція 6. Метод валентних зв'язків. Метод молекулярної орбіти

Будова і властивості молекул з ковалентним зв'язком пояснюються з позицій методу валентних зв'язків (ВС) і методу молекулярних орбіталей (ММО).

МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ (VS)

1. За методом ВС хімічний зв'язок між двома атомами виникає в результаті перекриття атомних орбіталей (АО) з утворенням електронних пар.
2. Електронна пара, що утворилася, локалізується між двома атомами. Такий зв'язок буває двоцентровим і двоелектронним.
3. Хімічний зв'язок утворюється тільки при взаємодії електронів з антипаралельними спінами.
4. Характеристики хімічного зв'язку (енергія, довжина, полярність, валентні кути) визначаються типом перекриття АО.
5. Ковалентний зв'язок спрямований на максимальне перекриття атомів, що реагують, АО.

АО як однакової, так і різної симетрії можуть брати участь в утворенні ковалентного зв'язку. При перекритті АО по лінії з'єднання атомів утворюється -зв'язок σ(рис. 2).

С-П С-П П-П Д-Д

рис. 2

При перекритті АО по обидва боки від лінії переходу атома πутворюється -зв'язок (рис. 3).



п-п п-д д-д

рис. 3

При перекритті всіх чотирьох лопатей d-AO, розташованих в паралельних площинах, утворюється δ-зв'язок.

*Приклади утворення молекул методом ВС.*

У молекулі фтору F2 зв'язок утворений 2р-орбіталями атомів фтору (рис. 4):

|  |  |
| --- | --- |
|  | Малюнок 4 |

У молекулі фтористого водню HF зв'язок утворений 1s-орбіталлю атома водню і 2р-орбіталлю атома фтору (рис. 5):

|  |  |
| --- | --- |
|  | Малюнок 5 |

ГІБРИДИЗАЦІЯ АТОМНИХ ОРБІТАЛЕЙ

Для пояснення будови деяких молекул методом БК використовується модель гібридизації атомних орбіталей (АО). У деяких елементах (берилій, бор, вуглець) в утворенні ковалентних зв'язків беруть участь як s-, так і р-електрони. Ці електрони розташовані на АО, що відрізняються за формою і енергією. Незважаючи на це, зв'язки, що утворюються при їх участі, виявляються рівноцінними і розташовуються симетрично. У молекулах BeC12, BC13 і CC14, наприклад, валентний кут C1-E-C1 дорівнює 180, 120 і 109,28°. Значення і енергії довжин зв'язків Е-С1 мають однакове значення для кожної з цих молекул.

Принцип гібридизації орбіталей полягає в тому, що вихідні АО різної форми і енергії при змішуванні утворюють нові орбіталі тієї ж форми і енергії. Тип гібридизації центрального атома визначає геометричну форму утвореної ним молекули або іона.

Розглянемо будову ряду молекул з позицій гібридизації атомних орбіталей.

|  |  |
| --- | --- |
| ЛІНІЙНИХ  МОЛЕКУЛА    рис. 6 | У молекулі BeC12 центральним атомом є берилій, валентні електрони якого 2s12p1. Утворені дві sp-гібридидні орбіталі розташовані в лінію під кутом 180°. Таким чином, молекула хлориду берилію має лінійну конфігурацію (рис. 6). Ця ж гібридизація пояснює кут між зв'язками в з'єднаннях Mg, Zn, Cd, Hg, C в CO2 і C2H2. |
| Molek_1  рис. 7 | При гібридизації однієї s- і двох p-орбіталей утворюються три еквівалентні sp 2-гібридидні орбіталі, розташовані в просторі під кутом 120°. Такий тип гібридизації спостерігається в молекулі BC13. В атомі бору валентні електрони 2s12p2. Завдяки цьому ця молекула має форму плоского трикутника (рис. 7). Такі гібридні орбіталі здійснюють хімічні зв'язки з боку атомів B, In, Tl в молекулах, наприклад, тригалогеніди або вуглець в карбонатному аніоніСО32- і в С2Н4. |
| Molek_4  рис. 8 | Якщо в хімічному зв'язку беруть участь одна s- і три р-орбіталі, то в результаті їх гібридизації  утворюються чотири sp 3-орбіталі, розташовані в просторі під кутом 109°. Цей тип гібридизації характерний для атомів вуглецю (валентних електронів, 2s12p3) в насичених вуглеводнях, азоту в катіоні амонію, титану, кремнію та інших атомів в деяких сполуках. Утворені таким чином сполуки з одним центральним атомом мають форму тетраедра (рис. 8). |

Розглянемо молекулу ацетилену С2Н2 з позицій гібридизації. У молекулі ацетилену кожен атом вуглецю знаходиться в sp-гібридному стані, утворюючи дві гібридні зв'язки, спрямовані під кутом 180° один до одного. В обох випадках зв'язків С-С і С-Н створюється загальна двоелектронна хмара, що утворює σ зв'язки.

А ось в молекулі ацетилену кожен з атомів вуглецю містить ще два р-електрона, які не беруть участі в утворенні σ зв'язків. Молекула ацетилену має плоский лінійний «скелет», тому обидві р-електронні хмари в кожному з атомів вуглецю виступають з площини молекули в напрямку, перпендикулярному їй. При цьому існує і деяка взаємодія електронних хмар, але воно менш сильне. ніж при формуванні σ зв'язків. В результаті в молекулі ацетилену утворюються ще дві ковалентні вуглець-вуглецеві зв'язки, звані -зв'язками π(рис. 9).

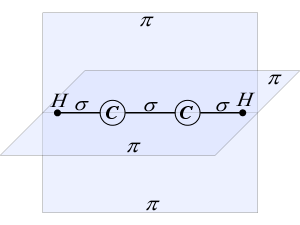
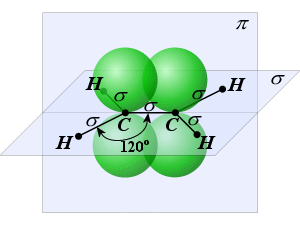


рис. 9

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЇ ОРБІТАЛІ (МО)

Метод молекулярних орбіталей заснований на припущенні, що при утворенні хімічного зв'язку атомні орбіталі атомів втрачають свою індивідуальність. В результаті з'єднання цих атомних орбіталей виникають молекулярні орбіталі складної форми, які належать молекулі в цілому, т. Е. Є багатоцентровими.

Освіта молекулярних орбіталей з атомних орбіталей зображується у вигляді енергетичних діаграм, де значення енергії нанесені вертикально. Комбінація АТ призводить до двох типів МО. Зв'язувальні МО характеризуються підвищеною концентрацією електронної густини між ядрами атомів і більш низьким рівнем енергії (в порівнянні з вихідними АО). Наявність електронів на таких орбіталях енергетично вигідно і призводить до утворення зв'язку. Розпушують МО характеризуються меншою концентрацією електронної густини між ядрами і більш високим рівнем енергії (в порівнянні з вихідними АО). Наявність електронів на таких орбіталях енергетично невигідно і не призводить до утворення зв'язку. Розпушують МО ще називають антизв'язуючими речовинами.

Заповнення МО здійснюється в порядку збільшення енергії і узгоджується з принципом Паулі і правилом Гунда.

З позицій методу МО можна пояснити утворення хімічного зв'язку для частинок з одним електроном, наприклад, Н2+. Можливість і неможливість утворення найпростіших двохатомних молекул методом МО можна розглянути на прикладі Н2 і Н2 (рис. 10).

|  |  |
| --- | --- |
|  | рис. 10. Енергетична діаграма атомарного і молекулярного рівнів водню в молекулі Н2 |

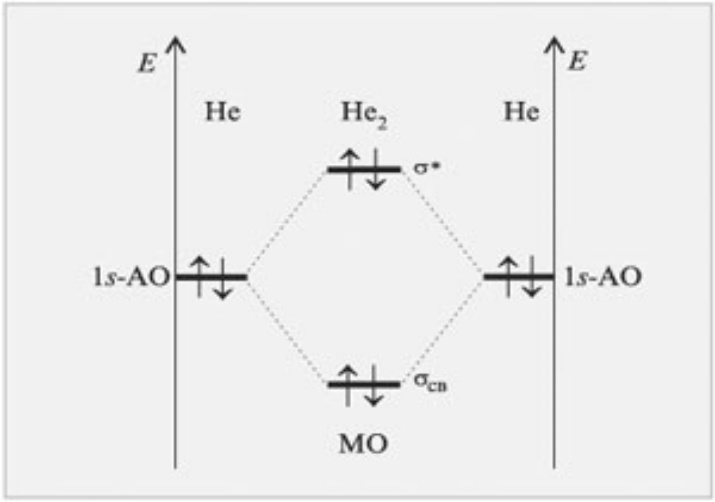
Для оцінки міцності зв'язку в метод МО вводиться параметр, званий порядком зв'язку. Порядок зв'язку обчислюється як половинна різниця суми електронів на орбіталях зв'язку і розпушення. Чим вище значення порядку зв'язку, тим сильніше молекула і вище енергія зв'язку. Наприклад, в молекулі Н2 (див. Діаграму 3) порядок зв'язку дорівнює 1. У молекулі He2 порядок зв'язку дорівнює нулю, що означає що такої молекули не існує, так як енергія системи при її утворенні не змінюється (рис. 11)

рис. 11

Лекція 7. Енергія хімічних процесів

Хімічна реакція - це процес, при якому одні сполуки розкладаються, інші утворюються, і в результаті одні хімічні зв'язки замінюються іншими. Як наслідок, хімічні реакції супроводжуються виділенням або поглинанням тепла. *Реакції, що виділяють тепло в навколишнє середовище,* називаються екзотермічними, **а ті, що поглинають тепло, -**  *ендотермічними.* Кількість теплоти, яка виділяється або поглинається в результаті хімічної **реакції, називається**  *тепловим ефектом реакції.*

Тепловий ефект реакції, що протікає в *умовах p = const, T = const*, дорівнює зміні  **ентальпії системи ∆H і вимірюється в кДж. В екзотермічній реакції ентальпія системи зменшується і ∆H < 0, а в ендотермічній реакції ентальпія системи збільшується і ∆H > 0.**

*Якщо вихідні речовини і продукти реакції знаходяться в стандартному стані, то ентальпія реакції* називається **еталонною** і позначається  **∆Н0 або ∆.**Верхній індекс відповідає стандартному тиску (101 кПа), нижній - стандартній температурі, прийнятій міжнародною угодою в 298 К.

*Рівняння хімічних реакцій, що вказують на зміну ентальпії (теплові ефекти реакцій),* називаються **термохімічними***.*

Наприклад, термохімічне рівняння

N2 (г) + 3Н2 (г) = 2NH3 (г), ∆ = -92,4 кДж.

показує, що при взаємодії 1 моль N2 і 3 моль H2 утворюється 2 моль NH3 і виділяється кількість тепла, рівне 92,4 кДж.

Термохімічні рівняння підкоряються  **закону Лавуазьє-Лапласа:  *тепловий ефект прямої реакції рівний за абсолютною величиною і протилежний тепловому ефекту зворотної реакції за знаком.***

Закон Лавуазьє-Лапласа має особливий характер, основою термохімічних розрахунків є фундаментальний закон термохімії – закон **Гесса**:  ***тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від початкового і кінцевого станів речовин і не залежить від проміжних стадій процесу.***

Закон Гесса має два важливих наслідки.

**Перший наслідок полягає в тому, що *термічний вплив будь-якої речовини не залежить від способу його виробництва.*** Оскільки ентальпія утворення речовини залежить від його стану і від його умов, то всі ентальпійні освіти віднесені до однакових станів і умов, які називаються стандартними.Стандартна ентальпійна реакція утворення  *1 моль складної речовини з простих речовин, стійких при 298 К і тиску 101 кПа, називається стандартною ентальпією утворення* *.* Позначається ∆**або ∆Н0**  (температура 298 К може бути знижена), вимірюється в кДж/моль. Слід зазначити, що ∆Н0 простих речовин дорівнює нулю.

У термохімічних розрахунках частіше використовується **другий наслідок закону Гесса**:  ***ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі ентальпійних утворень продуктів реакції мінус сума ентальпійних утворень вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів реакції.*** Наприклад, стандартна ентальпія реакції aA+bB=cC+dD визначається за формулою:

,

де ∆Н0 - стандартна ентальпія з'єднання.

*Напрямок хімічної реакції* визначається енергією Гіббса (∆G). **При p = const, T = const** реакція мимовільно протікає в напрямку, відповідному зменшенню енергії Гіббса*. Якщо ∆G < 0, то реакція мимоволі протікає* в прямому напрямку. Якщо ∆G > 0, то мимовільне протікання процесу в прямому напрямку неможливо. Якщо ∆G = 0, Тоді реакція може протікати як в прямому, так і в зворотному напрямку, а система знаходиться в стані рівноваги. Зміна ∆не залежить від шляху процесу і може бути обчислена з наслідку закону Гесса:  *зміна енергії Гіббса в результаті хімічної* реакції дорівнює сумі енергій Гіббса утворення продуктів реакції мінус сума енергій Гіббса утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів. Наприклад, стандартна енергія Гіббса реакції aA + bB = cC

*,*

де ∆G0 - стандартна енергія Гіббса утворення речовини, кДж/моль. Енергія Гіббса для утворення простих речовин дорівнює нулю. ∆ має ту ж розмірність, що і ентальпія, і тому зазвичай виражається в кДж.

Зміна стандартної енергії Гіббса хімічної реакції також можна обчислити за допомогою рівняння:

**∆ = ∆ – Т∆**

де Т - абсолютна температура, ∆ -  зміна ентропії.

**Ентропія - це міра безладу** *стану системи; схильність частинок (молекул, іонів, атомів) рухатися хаотично, а також тенденція системи переходити з більш упорядкованого стану в менш впорядкований. Ентропія* зростає зі збільшенням руху частинок при нагріванні, випаровуванні, плавленні, розширенні газу, ослабленні або розриві зв'язків між атомами і так далі. Процеси, пов'язані з упорядкованістю системи (конденсація, кристалізація, стиснення, зміцнення зв'язку, полімеризація) супроводжуються зниженням ентропії. Ентропія вимірюється в Дж/моль⋅К.

*Зміна* ентропії системи в результаті хімічної реакції (∆S) (ентропії реакції) дорівнює сумі ентропій продуктів реакції мінус сума ентропій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів. Зміна ентропії в результаті хімічної реакції aA + bB = cC + dD:

.

Ентропія також є критерієм можливості спонтанного процесу: в *ізольованій системі спонтанно можуть протікати тільки ті процеси, які призводять до наростання безладу системи, т. Е. До зростання ентропії.*

При хімічній взаємодії одночасно змінюються ентальпія, яка характеризує тенденцію системи до порядку, і ентропія, що характеризує схильність системи до безладу. Якщо тенденції до порядку і безладу в системі однакові, то ∆ = Т∆, що є умовою рівноважного стану системи. Якщо знехтувати змінами ∆H0x.r. і ∆S0x.p з підвищенням температури, то можна визначити температуру, при якій встановлюється рівновага хімічної реакції для еталона У реактиві зазначено:

**Травн.*=***

**Лекція 8. Швидкість хімічної реакції**

**Швидкість хімічної реакції** - це зміна кількості речовини за одиницю часу на одиницю об'єму (для однорідних реакцій) або на одиничній поверхні розділу (для гетерогенних реакцій).

**ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ.**

*1. Природа реагуючих речовин.*

Реакції протікають у напрямку розриву більш слабких зв'язків і утворення речовин з більш міцними зв'язками. Наприклад, для розриву зв'язків в молекулах H2 і N2 потрібні високі енергії; Такі молекули менш реакційноздатні. Для розриву зв'язків у сильно полярних молекулах (HCl,H2O) потрібно менше енергії, а швидкість реакції набагато вища. Реакції між іонами в розчинах електролітів відбуваються практично миттєво.

*2. Концентрація уваги.*

Залежність швидкості реакції від концентрації виражається  **законом дії мас: при постійній температурі швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин**. Для реакції nA + mB = qAB математичний вираз закону дії мас дорівнює:

,

де V - швидкість хімічної реакції; СА і СР – концентрації реакційноздатних речовин; n, m - коефіцієнти в рівнянні реакції; k - постійна швидкість реакції. Величина постійної швидкості не залежить від концентрації реагуючих речовин, а залежить від їх природи і температури.

У разі гетерогенних реакцій концентрації речовин у твердій фазі зазвичай не змінюються під час реакції і тому не включаються в рівняння закону дії мас. Наприклад, для реакції горіння вуглецю C(k) + O2(g) = CO2(g) закон дії мас записується так: V = k

*3. Температурний режим.*

З підвищенням температури швидкість хімічних реакцій зростає. Згідно з **правилом Ван Хоффа,** при підвищенні температури на 10 градусів швидкість реакції збільшується в 2-4 рази:

,

де V2 і V1 - швидкість реакції при температурах Т2 і Т1; γ - температурний коефіцієнт швидкості реакції, який показує, у скільки разів збільшується швидкість реакції при підвищенні температури на 10 градусів.

*4. Поверхня контакту реактивних речовин.*

Для гетерогенних систем чим більше контактна поверхня, тим швидше протікає реакція. Площа поверхні твердих неперетравлюваних речовин може бути збільшена їх подрібненням, а для розчинних - їх розчиненням.

*5. Каталізатори.*

*Речовини, які беруть участь в реакції і збільшують її швидкість, залишаючись при цьому незмінними в кінці* реакції, називаються  **каталізаторами.** Зміна швидкості реакції за рахунок каталізаторів називається **каталізом**. Розрізняють гомогенний  *і* гетерогенний *каталіз*.

Гомогенні  **- це процеси, при яких каталізатор знаходиться в тому ж агрегатному стані, що і реагуючі речовини. Дія гомогенного каталізатора полягає в утворенні більш-менш сильних проміжних активних сполук, з яких він потім повністю регенерується.**

**Гетерогенним** каталізом називають процеси, при яких каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в різних агрегатних станах, а реакція відбувається на поверхні каталізатора. Механізм дії гетерогенних каталізаторів складніший, ніж гомогенних каталізаторів. Значну роль у цих процесах відіграє поглинання газоподібних і рідких речовин на поверхні твердої речовини – явища адсорбції. В результаті адсорбції підвищується концентрація реакційноздатних речовин, Їх хімічна активність підвищується, що призводить до збільшення швидкості реакції.

**Лекція 9. Хімічна рівновага**

Хімічні реакції поділяються на необоротні і оборотні. Необоротні реакції протікають тільки в прямому напрямку (до повного витрачання одного з реагуючих речовин), оборотні протікають як в прямому, так і в зворотному напрямках (при цьому жодне з реагуючих речовин не витрачається повністю). Процес, що протікає зліва направо, називається прямою реакцією, а протилежний - *зворотною*.

*Стан оборотного процесу, при якому швидкості прямої і зворотної реакції рівні,* називається **хімічною рівновагою**. *Концентрації реагуючих речовин, які встановлюються при хімічній рівновазі, називаються* **рівноважними концентраціями**. *Для оборотних процесів* **закон дії мас** можна сформулювати так:  ***відношення добутку концентрацій продуктів реакції в степенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам, до добутку концентрацій вихідних речовин в степенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам, є постійною величиною при даній температурі****.* Ця величина називається  **константою рівноваги. Рівноважні концентрації прийнято позначати не символом «С», а формулою речовини, поміщеної в квадратні дужки, наприклад**, , , , , а константа рівноваги, виражена в термінах концентрацій, дорівнює KS. Для оборотної реакції aA+bB  dD+fF математичний вираз закону дії мас має вигляд:

.

Хімічна рівновага залишається незмінною до тих пір, поки умови рівноваги, при яких воно встановлюється, залишаються постійними. При зміні умов рівноваги пряма і зворотна реакції починають протікати з різною швидкістю, і рівновага порушується. Через деякий час швидкості прямої і зворотної реакцій стануть рівними, і система відновить рівновагу, але вже з новими рівноважними концентраціями всіх речовин. *Перехід системи з одного рівноважного стану в інший називається рівноважним зсувом.* Напрямок рівноважного зміщення визначається принципом **Ле Шательє**:  **якщо на систему, що знаходиться в рівновазі, чиниться зовнішній вплив, то рівновага зміщується в бік, що послаблює дію зовнішнього** впливу.

**ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ЗСУВ РІВНОВАГИ**

*1. Тиск (характерний для газів).*

Коли в реакціях беруть участь гази, рівновага може бути порушено зміною тиску. Зі збільшенням тиску в системі рівновага зміщується в бік реакції, що зменшує число молекул газу, т. Е. В бік зниження тиску; При зниженні тиску рівновага зміщується в бік реакції, що протікає зі збільшенням числа молекул газу, т. Е. В бік збільшення тиску.

*2. Температурний режим.*

При підвищенні температури рівновага зміщується в напрямку ендотермічної реакції, а при зниженні - в бік екзотермічної реакції.

*3. Концентрація уваги.*

При збільшенні концентрації вихідних речовин або зменшенні концентрації продуктів реакції рівновага зміщується в бік продуктів реакції (в сторону прямої реакції). При збільшенні концентрацій продуктів реакції або зменшенні концентрацій вихідних речовин рівновага зміщується в бік вихідних речовин (у бік зворотної реакції).

*4. Каталізатори.*

Каталізатори не зміщують рівноваги. Вони скорочують час, необхідний для досягнення рівноваги. У стільки разів, скільки каталізатори прискорюють пряму реакцію, вони прискорюють зворотну реакцію в стільки ж разів.

**Лекція 10. Розчини. Концентрація розчинів. Основи фізичної теорії розчинів**

**Розчин** - це  *однорідна система, що складається з двох або більше самостійних речовин і продуктів їх взаємодії*. Речовина, взяте в надлишку і службовець середовищем, в якій відбувається *розчинення, називається розчинником*. Речовина, яка розчиняється, називається *розчинною речовиною*.

Розчини утворюються при взаємодії розчинника і розчиненої речовини. Процес взаємодії розчинника і розчиненої речовини називається сольватацією (**якщо розчинником є вода**, гідратація), в результаті якого утворюються продукти різної форми і міцності – сольвати (гідрати).

*Здатність однієї речовини розчинятися в іншому*  називається  **розчинністю. Кількісною характеристикою розчинності є коефіцієнт розчинності, який виражається масою безводного речовини, розчиненого за даних умов у 100 г розчинника з утворенням насиченого розчину. Розчинність**  газу визначається об'ємом газу, розчиненого при постійній температурі в одному об'ємі *розчинника* з утворенням насиченого Рішення.

Розчинність залежить від природи розчиненої речовини і розчинника, температури і тиску.

***1. Природа речовини, що розчиняється.***

Кристалічні речовини поділяються на:

Р – добре розчинний (більше 1,0 г на 100 г води);

**М** – малорозчинні (0,1 г – 1,0 г на 100 г води);

**Н** – нерозчинний (менше 0,1 г на 100 г води).

***2. Природа розчинника***

При утворенні розчину зв'язки між частинками кожного з компонентів замінюються зв'язками між частинками різних компонентів. Для того щоб утворилися нові зв'язки, компоненти розчину повинні мати однотипні зв'язки, тобто бути однакової природи. Тому іонні речовини добре розчиняються в полярних розчинниках і погано розчиняються в неполярних розчинниках, тоді як молекулярні речовини протилежні.

***3. Температурний режим***

Для більшості солей характерно підвищення розчинності при нагріванні. Розчинність газів у рідинах зменшується з підвищенням температури, а зростає зі зниженням температури.

***4. Тиск***

Зі збільшенням тиску розчинність газів у рідинах зростає, а зі зменшенням тиску – зменшується.

###### КОНЦЕНТРАЦІЯ РОЗЧИНУ

Важливою характеристикою будь-якого розчину є його склад, який визначається кількістю розчиненої речовини і розчинника. *Відношення кількості або маси речовини, що міститься в системі, до об'єму або маси цієї системи* називається  **концентрацією.** Існує кілька способів вираження концентрації розчинів.

**Масова частка розчиненої речовини w**  - це  *відношення маси розчиненої речовини до загальної маси розчину*:



де mB і mp - маса розчиненої речовини і маса розчину відповідно. *Масова частка розчиненої речовини w зазвичай виражається дробом або відсотком.*

**Молярна концентрація См** (молярність М) - це  *відношення кількості розчиненої речовини до об'єму розчину*:

,

де mB  - маса розчиненої речовини, MB - молярна маса розчиненої речовини, а P - об'єм розчину. *Одиницею виміру молярної концентрації є моль/л.*

**Нормальна концентрація C n**  (нормальність n) - це  *відношення числа еквівалентів розчиненої речовини до об'єму розчину*:

,

де m B — маса розчиненої речовини, M e(B) — молярна маса еквівалентів розчиненої речовини, а P — об'єм розчину. *Одиницею виміру нормальної концентрації є г-екв/л.*

**Мольна концентрація См** (моляльність) - це  *відношення кількості розчиненої речовини до маси розчинника*:

 ,

де m B - маса розчиненої речовини, mS - маса розчинника, а MB - молярна маса розчиненої речовини. *Одиницею виміру моляльності є моль/кг.*

**Молярна частка N** - це  *відношення кількості розчиненої речовини або розчинника до загальної кількості всіх речовин, що входять до складу розчину*:

 , 

де NB - мольна частка розчиненої речовини, NS - мольна частка розчинника, n B - число молей розчиненої речовини, n S - число молей розчинника. *Частка родимки прийнято виражати в частках.*

**Основи фізичної теорії розчинів**

Фізична теорія розчинів заснована на аналогії розчинів і сумішей газів, т. Е. Припущенні, що молекули розчиненої речовини і розчинника не взаємодіють один з одним. У фізичній теорії розглядаються такі властивості розчинів, які не залежать від природи частинок розчиненої речовини.

Всі розчини, незалежно від агрегатного стану, мають здатність до дифузії. Дифузія  **- це**  властивість речовини рівномірно розподілятися по всьому забезпеченому об'єму*. Швидкість дифузії в газах висока, в твердих тілах при звичайних температурах дифузія може тривати роками.*

Якщо в посудину налити концентрований розчин, а зверху налити чистий розчинник, то дифузія буде протікати в обох напрямках: розчинена речовина буде дифундувати в розчинник, а розчинник - в розчин. Якщо розчин і розчинник розділені плівкою, через яку проходять тільки молекули розчинника і не проходять молекули розчиненої *речовини (напівпроникна мембрана*), то буде спостерігатися тільки одностороння дифузія розчинника в розчин*.Процес односторонньої дифузії розчинника в розчин через напівпроникну мембрану*  називається **осмосом**. Процес дифузії буде тривати до тих пір, поки не буде отримана повністю однорідна система, т. Е. До тих пір, поки весь розчинник не перейде в розчин. Однак у міру дифузії розчинника обсяг розчину збільшується і тиск на мембрану з боку розчину збільшується. Таким чином створюється гідростатичний тиск, що перешкоджає дифузії розчинника. У якийсь момент Досягається рівновага: скільки молекул розчинника пройде в розчин, стільки ж буде зміщено назад під дією підвищеного тиску. *Рівноважний тиск розчину, що перешкоджає дифузії розчинника через напівпроникну мембрану,* називається осмотичним **тиском. Осмотичний тиск підкоряється** закону Вант-Гоффа:

**Rosm = CM∙R∙T**,

де СМ - молярна концентрація, R - газова постійна, Т - температура.

Якщо підставити вираз молярної концентрації в це  рівняння: (mB - маса розчиненої речовини, MB - молярна маса розчиненої речовини, Vp - об'єм розчину), то отримаємо повну аналогію рівняння Вант-Гоффа з рівнянням утворення ідеального газу Менделєєва-Клайперона:



Тому **закон Ван-Гоффа** має наступне формулювання:

***Осмотичний тиск розбавлених ідеальних розчинів чисельно дорівнює тиску, який чинить розчинена речовина, якщо при даній температурі вона займала об'єм розчину у вигляді газу.***

Важливою характеристикою речовин в рідкому або твердому стані є тиск насиченої пари. Тиск насиченої пари визначає рівновагу між рідким (твердим) і газоподібним станами речовини при заданій температурі, яка встановлюється на межі розділу фаз. У будь-якому розчині концентрація молекул розчинника в поверхневому шарі менше, ніж в чистому розчиннику, і рівновага може бути досягнута при меншому тиску насиченої пари.

**Перший закон Рауля:**

***Для розбавлених розчинів відносне зменшення тиску пари розчинника над розчином чисельно дорівнює молярній частці розчиненої речовини.***



Наступна закономірність, що характеризує поведінку розчинів, пов'язана зі зміною температур кристалізації і кипіння при переході від чистого розчинника до розчину.

При зниженні температури тиск пари над розчином зменшується, а коли воно стає рівним тиску пари відповідної твердої фази, рідина замерзає. Тиск пари над розчином нижчий, ніж тиск пари над чистим розчинником, тому розчин замерзне при нижчій температурі, тобто температура кристалізації розчину завжди нижча, ніж температура кристалізації чистого розчинника.

З підвищенням температури тиск пари над розчином збільшується, а при досягненні зовнішнього тиску розчин закипає. Тиск пари над розчином нижче, ніж тиск пари над чистим розчинником, тому тиск пари і зовнішній тиск будуть рівні при більш високій температурі, т. Е. Температура кипіння розчину завжди вище температури кипіння чистого розчинника.

**Другий закон Рауля:**

***Зниження температури кристалізації і підвищення температури кипіння розведеного розчину пропорційно моляльної концентрації розчиненої речовини.***

**ΔTcrist = K∙Cm ,**

**ΔTkip = E∙Cm ,**

де Е і К - ебулліоскопічна і кріоскопічна константи відповідно, що визначаються властивостями розчинника і не залежать від властивостей розчиненої речовини.

**Лекція 11. Теорія електролітичної дисоціації**

**Електроліти - це**  речовини, розчини яких є електропровідними*. До електролітів* відносяться розчини кислот, солей і лугів. Солі і луги проводять електричний струм не тільки в розчинах, але і в розплавах. Неелектроліти  **- це**  речовини, розчини яких не володіють електропровідністю*. До неелектролітів відносять багато органічних речовин, сухі солі і луги, дистильовану воду.*

#### ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

У 1887 році шведський вчений Сванте Арреніус висунув теорію електролітичної дисоціації. **Електролітична дисоціація** - це *процес розщеплення електроліту на сольватовані іони під дією молекул розчинника*. Теорія Арреніуса полягала в наступному:

1. При розчиненні у воді (або розплавленні) електроліти розпадаються на позитивно (*катіони*) і негативно (*аніони*) заряджені іони (т. Е. Піддаються електролітичної дисоціації).

2. Під дією електричного струму катіони переміщаються до негативно зарядженого електрода (*катода*), а аніони - до позитивно зарядженого електрода (*анода*).

3. Електролітична дисоціація є оборотним процесом (зворотна реакція називається *моляризацією*).

**Механізм електролітичної дисоціації іонних речовин**

При розчиненні сполук з іонними зв'язками (наприклад, NaCl) починається процес гідратації з орієнтації диполів води навколо всіх виступів і граней кристалів солі. Орієнтуючись навколо іонів кристалічної решітки, молекули води утворюють з ними або водень, або донорно-акцепторні зв'язки. Цей процес вивільняє велику кількість енергії, яка називається енергією гідратації. Енергія гідратації, величина якої порівнянна з енергією кристалічної решітки, використовується для руйнування кристалічної решітки. При цьому гідратовані іони пошарово переходять в розчинник і, змішуючись з його молекулами, утворюють розчин.

**Механізм електролітичної дисоціації полярних речовин**

Речовини, молекули яких утворені за типом полярного ковалентного зв'язку (полярні молекули), дисоціюють аналогічним чином. Навколо кожної полярної молекули речовини (наприклад, HCl) певним чином орієнтуються диполі води. В результаті взаємодії з диполями води полярна молекула ще більше поляризується і перетворюється в іонний іон, а потім легко утворюються вільні гідратовані іони.

Процес електролітичної дисоціації прийнято фіксувати у вигляді діаграми, не розкриваючи його механізм і опускаючи розчинник (Н2О), хоча він є основним учасником:

CaCl2 = Ca2+ + 2Clˉ

HNO3 = H+ + NO3ˉ

Ba(OH)2  = Ba2+ + 2OHˉ

З електронейтральності молекул випливає, що сумарний заряд катіонів і аніонів повинен дорівнювати нулю. Наприклад, Al 2(SO4)3:2·( +3) + 3· (-2) = +6 – 6 = 0.

Кількісною характеристикою процесу дисоціації електролітів є ступінь дисоціації. **Ступінь електролітичної дисоціації (α)** залежить від природи електроліту і розчинника, температури і концентрації. *Він показує відношення числа молекул, що розпадаються на іони (n), до загального числа молекул, введених в розчин (N)* і виражається в частках одиниці або в %:

 0<α<1 (або 0<α<100%)

За ступенем дисоціації всі електроліти діляться на сильні і слабкі. Сильні електроліти  **- це**  речовини, які при розчиненні у воді майже повністю розпадаються на *іони. Як правило, до сильних електролітів відносять речовини з іонними або сильно полярними зв'язками: всі важкорозчинні солі, сильні кислоти (HCl, HBr, HI, HClO*4, H2SO4, HMnO4, HNO3) і сильні підстави (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ba(OH)2, Sr(OH)2, Ca(OH)2). У розчині сильного електроліту розчинена речовина знаходиться в основному у вигляді іонів (катіонів і аніонів); Недиссоциированние молекули практично відсутні. Ступінь дисоціації сильних електролітів α>30%.

**Слабкі електроліти** *- це* речовини, які частково дисоціюють на іони. Розчини слабких електролітів містять недиссоційовані молекули поряд з іонами. Ступінь дисоціації α<3%. До слабких електролітів відносяться майже всі органічні кислоти (СН, 3СООН, C2H5COOH і ін.); деякі неорганічні кислоти (H2CO3, H2SO3, H2SiO3, HCN, HNO2, H3PO4, HF, H2S та ін.); майже всі слаборозчинні у воді солі, основи та гідроксид амонію (Ca3(PO4)2; Cu(OH)2; Al(OH)3; NH4OH); Вода. Вони проводять мало (або мало) електричний струм.

**ІОНООБМІННІ РЕАКЦІЇ**

*Реакції між іонами, що утворюються в результаті дисоціації електролітів, називаються* **реакціями іонного обміну.**

Правила складання рівнянь іонних реакцій

1. Нерозчинні у воді сполуки (прості речовини, оксиди, деякі кислоти, основи і солі) не дисоціюють і не підписуються на іони.

2. Сума електричних зарядів іонів у лівій і правій частинах рівняння має бути однаковою.

Порядок складання рівнянь іонної реакції

1. Запишіть молекулярне рівняння реакції:

MgCl2 + 2AgNO3 = 2AgCl + Mg(NO3)2

2. Визначте розчинність кожної з речовин за допомогою таблиці розчинності:

п п

MgCl2 + 2AgNO3 = 2AgCl↓ + Mg(NO3)2

3. Запишіть повне іонне рівняння реакції

Mg2+ + 2Clˉ + 2Ag+ + 2NO3ˉ = 2AgCl↓ + Mg2+ + 2NO3ˉ

5. Складіть скорочене іонне рівняння, скоротивши однакові іони з обох сторін:

~~Mg2+ + 2Clˉ +~~  2Ag+ + 2NO3ˉ = 2AgCl↓ + Mg2+ + 2NO3ˉ

Ag+ + Clˉ = AgCl↓

Умови незворотності іонообмінних реакцій

1. Якщо утворюється осад (↓):

Pb(NO3)2 +  2KI = PbI 2↓ + 2KNO3

Pb2+ + 2Iˉ = PbI2↓

2. При виділенні газу (↑):

Na2CO3 + H2SO4 = Na2SO4 + H2O + CO2↑

CO32- + 2H+ = H2O + CO2↑

3. При утворенні малодиссоциированной речовини (Н2О):

Ca(OH)2 + 2HNO3 = Ca(NO3)2 + 2H2O

Н+ + ОНˉ = Н2О

У тих випадках, коли немає іонів, здатних зв'язуватися між собою, утворюючи осад, газ або низькодисоційовані сполуки (Н2О), реакції обміну оборотні.

**Теорія кислот і основ**

На основі теорії електролітичної дисоціації Арреніус дав нові визначення підстав, кислот і солей.

**Кислоти** - це *електроліти, які дисоціюють, утворюючи катіони водню Н+*:

HNO3 = H+ + NO3ˉ

Дисоціація багатоосновних кислот протікає поетапно:

H3PO4 = H+ + H2PO4ˉ І стадія

H2PO4ˉ = H+ + HPO42ˉ II стадія

HPO42ˉ = H+ + PO43ˉ Стадія III

**Підставами** є *електроліти, які дисоціюють з утворенням гідроксид-іонів OHˉ:*

NaOH = Na+ + OHˉ

Якщо основа містить в молекулі кілька гідроксильних груп, то дисоціація буде відбуватися поетапно:

Ca(OH)2 =CaOH+ + OHˉ I рівень

CaOH+ =Ca2+ + OHˉ II стадія

Рівняння повної дисоціації виглядає наступним чином:

Ca(OH)2  = Ca2+ + 2OHˉ

Дисоціацію розчиненої частини **амфотерного гідроксиду** можна представити наступною схемою:

Н+ + МеО– = МеОН = Н+ + ОН –.

У насиченому водному розчині амфотерного гідроксиду іони Н+, МеО- і Ме+, ОН- знаходяться в стані рівноваги, тому амфотерні гідроксиди взаємодіють як з кислотами, так і з основами. При додаванні кислоти рівновага зміщується в бік дисоціації основного типу, а при додаванні підстави рівновага зміщується в бік дисоціації кислотного типу.

**Солі** - це *електроліти, які дисоціюють, утворюючи катіони, відмінні від іонів Н+, і аніонів, відмінних від іонів ОН:*

NaCl = Na+ + Clˉ

KHCO3 = K+ + HCO3ˉ

AlOHCl 2  = AlOH2+ + 2Clˉ

**Лекція 12. Гідроліз солей**

**Гідроліз солей** - це  *обмінна взаємодія іонів солі з водою, що призводить до утворення слабкого електроліту і зазвичай супроводжується зміною рН середовища.*

Взаємодія катіонів з водою відбувається за донорно-акцепторним механізмом:

H

-

Cu2+ + :O-H = CuOH+  + H+.

Взаємодія аніонів з водою відбувається з утворенням водневого зв'язку:

H

-

CO32- + N-O = HCO3 ̄  + OH ̄.

Сильні катіони основ і сильні кислотні аніони не утворюють слабких електролітів, тому не піддаються гідролізу.

Залежно від іонів, що входять до складу солей, в розчині може встановитися наступна рівновага:

а) При гідролізі аніона (A ̄) слабкої кислоти: A ̄+ HOH = HA + OH ̄

(Утворюються іони ОН, середовище лужне, рН>7);

б) при гідролізі катіона слабкої основи (В+): В+ + HOH = БОН + Н+

(Утворюються іони Н+, середовище кисле, рН<7);

в) при гідролізі катіона слабкої основи і слабкого кислотного аніона:

A ̄ + NON = NA + OH  ̄, B+ +  NON = WON + H+

Гідроліз солей, утворених багатоосновними кислотами або багатокислотними основами, протікає поетапно, з утворенням кислих або основних солей, переважно на першій стадії.

Таким чином, можна виділити три види гідролізу:

1. **Аніонний** гідроліз – цьому гідролізу піддаються солі, утворені сильним катіоном основи і слабокислим аніоном:

Na2CO3 + H2O =

(особливість написання реакцій гідролізу: спочатку пишуть іонні реакції, а потім молекулярне рівняння)

2Na+ + CO32- + HOH = 2Na+ + HCO3 ̄ + OH ̄

CO32- + HOH = HCO3 ̄ + OH ̄ (рН > 7)

Na2CO3 + H2O = NaHCO3 + NaOH

1. **Катіонний гідроліз** – солі, утворені катіоном зі слабкою основою і сильним кислотним аніоном, піддаються:

CuSO4 + H2O =

Cu2+ + SO42- + HOH = CuOH+ + SO42- + H+

Cu2+ + HOH = CuOH+  + H+ (рН < 7)

2CuSO4 + 2H2O = (CuOH)2SO4 + H2SO4

1. **Гідроліз катіоном і аніоном**  – піддаються солі, утворені катіоном слабкої основи і слабким кислотним аніоном:

CH3COONH4 + Н2О =

CH3COO ̄ + NH4+ + HOH = CH3COOH + NH4OH (pH≈7)

CH3COONH4 + H2O = CH3COOH + NH4OH

Гідроліз є оборотним процесом. Згідно з принципом Ле Шательє, введення в рівноважну систему додаткових іонів Н+ або ОН+ може посилити або пригнічувати процес гідролізу. Гідроліз є ендотермічним процесом, тому підвищення температури призводить до посилення гідролізу.

**Лекція 13. Дисперсні системи**

*Системи, в яких одна речовина розподілена в дрібно подрібненому стані в середовищі іншого, називаються дисперсними.* Розподілена речовина  **називається дисперсною фазою, а середовище, в якій розподіляється дисперсна фаза, - дисперсійним середовищем. Неодмінною умовою існування дисперсних систем є взаємна нерівність речовин, при цьому взаємодія дисперсної фази і**   дисперсійного середовища відбувається за рахунок міжмолекулярні сили на межі розділу фаз.

*Дисперсні системи з розміром твердих частинок від 1 до 100 нм* називаються **колоїдними розчинами** або **золями.** За типом взаємодії дисперсійного середовища і дисперсної фази колоїдні розчини поділяють на ліофобні  *і* ліофільні*.* **Ліофобні колоїдні розчини** характеризуються слабкою взаємодією речовин, в той час як частинки дисперсної фази мають молекулярну або іонну кристалічну решітку. Такі системи є незворотними, тому що осад, що залишився після руйнування системи, не утворює знову колоїдний розчин при контакті з дисперсійним середовищем. **Ліофільні колоїдні розчини**  характеризуються сильною взаємодією речовин, в той час як частинки дисперсної фази є високомолекулярними речовинами, молекули яких мають розмір колоїдних частинок. Такі системи оборотні, тому що відкладення, що залишилися після руйнування системи, при контакті з дисперсійним середовищем знову утворюють колоїдний розчин.

Дисперсна фаза в колоїдному розчині представлена частинками, до складу яких входить ядро, що складається з електронейтрального агрегату частинок, з адсорбованими на ньому зарядоутворюючими іонами і протиіонами.

Як приклад розглянемо будову колоїдної частинки золю хлориду срібла, отриманої дією надлишкового розчину AgNO 3 на розчин NaCl.  Реакція протікає за рівнянням AgNO 3 + NaCl = AgCl + NaNO3. При утворенні хлоридного зольу срібла молекули AgCl з'єднуються між собою, утворюючи більші частинки: mAgCl → (mAgCl). Отриманий кристал AgCl називається ядром. На його поверхні адсорбуються зарядоутворюючі іони. В якості зарядоутворюючих іонів виступають ті іони, які знаходяться в надлишку в розчині і відносяться до елемента, що входить до складу ядра. У нашому прикладі іонами, що утворюють заряд, є іони Ag+. Позитивно заряджені іони срібла притягують з дисперсійного середовища протиіони (NO3 ̅) і молекули води. Зарядоутворюючі іони і протиіони з розчинником складають адсорбований шар. Так утворюється колоїдна частинка золю AgCl, звана гранулою. Зарядоутворюючі іони притягують дещо меншу кількість протиіонів, тому колоїдні частинки мають позитивний або негативний заряд. Приблизний склад гранули в цьому випадку можна виразити формулою:

[(mAgCl)nAg+  (n-x)NO3 ̅ ∙ yH2O]x+

Навколо гранули є дифузний шар протиіонів, заряд яких дорівнює заряду колоїдної частинки. Гранула і дифузний шар утворюють електронейтральну міцелу***. Приблизний склад міцели хлориду срібла виражається формулою:***

{[(mAgCl)nAg+ (n-x)NO 3 ̅ ∙ yH 2O]x+ · xNO3 ̅  ∙ zH 2O}0

Для отримання колоїдних розчинів застосовують дисперсійний і конденсаційний методи.

**Дисперсійний метод полягає в дробленні речовини, що діє як дисперсна фаза, на розмір колоїдних частинок. Зокрема, для отримання металевих золів широко використовується електричне напилення металів: під дією електричної дуги метал випаровується, пари металу конденсуються в дисперсійному середовищі і утворюють мікрокристали, які утворюють колоїдні частинки.**

**Метод конденсації** заснований на тому, що частинки дисперсної фази утворюються шляхом з'єднання молекул речовини в асоціати. Важливою умовою застосування цього методу є перенасиченість системи по відношенню до дисперсного речовини і наявність умов для утворення кристалів. Цей метод включає в себе метод зміни розчинника і застосування хімічних реакцій. Метод зміни розчинника полягає у виборі розчинника, за допомогою якого утворюється дисперсна речовина Справжнє рішення, при цьому сам розчинник розчиняється в дисперсійному середовищі. Якщо такий розчин додати в дисперсійне середовище, то колоїдний розчин виходить в результаті осадження дисперсного речовини і з'єднання його молекул. Хімічні реакції, в результаті яких утворюються погано розчинні речовини, дозволяють отримати максимально однорідні колоїдні системи.

Стійкість колоїдних систем визначається розмірами колоїдних частинок і властивостями питомої поверхні. Кількісною характеристикою стійкості є ступінь дисперсності (D), яка є оберненою до середнього діаметра частинок (d): **D = 1/d**. Розрізняють кінетичну (частинки не осідають) і агрегативну (частинки не прилипають один до одного) стійкість.

Стабільність колоїдного розчину може бути порушена шляхом нейтралізації електричних зарядів колоїдних частинок, що призводить до розширення частинок в більш складні агрегати. Цей процес  **називається коагуляцією. Речовини, що викликають коагуляцію, називаються**  коагулянтами; До них відносяться різноманітні електроліти. При додаванні електроліту колоїдна частинка адсорбує іони протилежного знака, що викликає нейтралізацію зарядів. Чим менший заряд коагулюючого іона, Тим більше іонів потрібно для коагуляції колоїду.

Колоїдні розчини мають оптичні та електричні властивості.

При пропущенні постійного електричного струму через колоїдний розчин всі колоїдні частинки переміщаються на один електрод, а протиіони - на інший. Рух колоїдних частинок під впливом електричного струму називається електрофорезом. **Процес електрофорезу використовується для осадження колоїдних частинок на поверхню металів для створення ізоляційних або антикорозійних покриттів.**

Оптичні властивості колоїдних систем полягають у тому, що розчини розсіюють світло. Це пов'язано з тим, що міцели більші за атоми, тому розчин буде опалесцентним у відбитому світлі. Інтенсивність розсіювання світла зростає зі збільшенням розмірів колоїдних частинок і їх концентрації. Явище розсіювання світла використовується при дослідженні колоїдних розчинів.

**Лекція 11. Окислювально-відновні реакції**

*Реакції, що змінюють ступінь окислення елементів,* називаються **окислювально-відновними реакціями**. **Ступінь окислення** *— це*  умовний заряд атома в молекулі, обчислений на основі припущення, що молекула складається з іонів і, як правило, є електронейтральною*. Найбільш електронегативні елементи в з'єднанні мають негативні ступені окислення, тоді як атоми елементів з меншою електронегативністю мають позитивні ступені окислення.*

*Ступінь окислення визначають за допомогою таких положень:*

1. Ступінь окислення елемента в простій речовині, наприклад, Zn, Ca, H2, Bg2, S, O2, дорівнює нулю (Na0; ).

2. Лужні метали мають постійну ступінь окислення в з'єднаннях (+1); лужноземельні метали, цинк і кадмій (+2); алюміній (+3); Фтор (-1).

3. Швидкість окислення кисню в з'єднаннях зазвичай дорівнює -2. Виняток становлять пероксиди Н 2 + 1 О2 - 1, Na2 + 1 - 1 і фторид кисню О+ 2 Ф2 ̄.

4. Ступінь окислення водню в більшості сполук +1, за винятком солеподібних гідридів, наприклад Na+1H-1.

5. Алгебраїчна сума ступенів окислення елементів у нейтральній молекулі дорівнює нулю, а в комплексному іоні дорівнює заряду іона (Na+O-2H+, ).

Ступені окислення атомів інших елементів обчислюються виходячи з відомих ступенів окислення елементів і електронейтральності молекули.

Як приклад розрахуємо ступінь окислення хрому в з'єднанні K2Cr2O7 і азоту в аніоні (NO2) ̄:

K2+1 Cr2x O7  –2 (NO2) –

2(+1)*+ 2 х + 7 (–2) = 0 х = + 6 х + 2 (–2) = –1* х *= +*  3

Будь-яку окислювально-відновну реакцію можна розділити на дві напівреакції: окислювальну і відновну, наприклад:

Ca0 + Cl20 = Ca+2Cl2–1

відновник Ca0  – 2ē → окислення Ca+2

окислювач Cl20 + 2ē → 2Cl – відновлення.

**Окислення - це**  процес донорства електронів*,* що супроводжується підвищенням ступеня окислення елемента. **Відновлення - це**  *процес приєднання електронів, що супроводжується зниженням ступеня окислення елемента.* Окислення і відновлення - взаємопов'язані процеси, що відбуваються одночасно. **Окислювачі** - це речовини (атоми, молекули або іони), які приєднують електрони в процесі реакції, *відновні речовини* - це **речовини, що віддають електрони.**

Сполуки, що містять атоми елементів з максимальним ступенем окислення (HN+5O3, KMn+7O4, K2Cr2+6O7), можуть бути окислювачами тільки за рахунок цих атомів, оскільки вони вже віддали всі свої валентні електрони і здатні приймати лише електрони. Сполуки, що містять атоми елементів з мінімальним ступенем окислення (HCl-1, H2S-2) можуть служити тільки відновниками, так як вони здатні віддавати тільки електрони, тому що зовнішній енергетичний рівень таких атомів завершується вісьмома електронами. Сполуки, що містять атоми елементів з проміжним ступенем окислення (Na2S+4O3, KN+3O2), можуть бути як окислювачами, так і відновниками залежно від партнера, з яким вони взаємодіють, і від умов реакції, тобто виявляють окислювально-відновну подвійність.

#### Класифікація окислювально-відновних реакцій

1. **Міжмолекулярні** окислювально-відновні реакції

Окислювач і відновник містяться в різних речовинах; Обмін електронами в цих реакціях відбувається між різними атомами або молекулами:

S + O2 = S + 4O2

S – відновник; О2 є окислювачем.

Окремим випадком є реакції **конфігурації**  (окислювач і відновник - це один і той же елемент, атоми якого знаходяться в різних молекулах):

2KMnO4 + 3MnSO4 + 4H2SO4 = 5MnO2 + 3KNSO4 + 2H2O

Mn+7 – окислювач, Mn+2 – відновник.

2. **Внутрішньомолекулярні** окислювально-відновні реакції

У внутрішньомолекулярних реакціях окислювач і відновник знаходяться в одній молекулі. Внутрішньомолекулярні реакції зазвичай відбуваються при термічному розкладанні речовин, що містять окислювач і відновник.

2KClO3 = 2KCl + 3O2

Cl+5 – окислювач; О-2 – відновник

Окремим випадком є реакції співвідношення**,**  що представляють собою окислювально-відновні реакції, в яких один і той же елемент одночасно підвищує і знижує ступінь окислення.

Cl2 + 2KOH = KClO + KCl + H 2O

Cl2 – окислювач і відновник

**Рівняння окислювально-відновних реакцій**

При складанні рівнянь окислювально-відновних реакцій використовується метод електронного балансу. **Електронна рівновага**  *- це метод знаходження коефіцієнтів в рівняннях окислювально-відновних реакцій, який розглядає обмін електронами між атомами елементів, що змінюють ступінь окислення. Число електронів, відданих відновником, дорівнює числу електронів, що виробляються окислювачем.*

Рівняння складається в кілька етапів:

1. Запишіть схему реакції:

KMnO4 + HCl = KCl + MnCl2 + Cl2↑ + H2O

2. Призначте ступені окислення над елементами, які його змінюють:

KMn+7O4 + HCl-1 = KCl + Mn+2Cl2 + ↑ + H2O

3. Визначте число електронів, придбаних окислювачем і відданих відновником:

Mn+7 + 5ē → Mn+2

2Clˉ – 2ē → ↑

4. Зрівняти число придбаних і даних електронів, встановивши тим самим коефіцієнти для сполук, в яких присутні елементи, що змінюють ступінь окислення:

окислення 2Clˉ – 2ē → ↑ 5 Clˉ – відновник

10

відновлення Mn+7 + 5ē → Mn+2 2 Mn+7 – окислювач

5. Виберіть коефіцієнти для всіх інших учасників реакції.

2KMnO4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl2 + 5Cl2 + 8H2O

**Лекція 15. Електрохімічні системи**

**ЕЛЕКТРОДИ**

Кожні два метали при зануренні в розчини своїх солей, які сполучаються між собою за допомогою соляного містка, заповненого електролітом, утворюють **гальванічний елемент.** Металеві пластини, занурені в розчини, називаються комірчастими **електродами** і характеризуються певними значеннями **електродних потенціалів**  (тобто різницею потенціалів на межі двох фаз різної природи – метал│електроліт).

Абсолютне значення електродного потенціалу (Е) виміряти неможливо, але можна виміряти різницю потенціалів між двома різними електродами. Тому значення електродних потенціалів визначають відносно деякого електрода, потенціал якого умовно приймають за нуль.

Еталонним електродом, для якого потенціал приймається рівним нулю**, є водневий електрод в стандартних умовах. Будова водневого електрода наступна: платиновий електрод**, покритий дрібнодисперсною платиною (платиновим niello), занурений в розчин сірчаної кислоти з активністю іонів водню 1 моль/л, продувається струменем газоподібного водню під тиском 101 кПа при температурі Т = 298 К. Благородні метали не створюють різниці потенціалів за рахунок виходу позитивні іони за рахунок високої енергії іонізації. Платиновий електрод, покритий пухкої платиною, адсорбує атомарний водень. При насиченні платини воднем встановлюється рівновага: Н2  2Н. При знаходженні такого електрода в розчині, що містить іони водню Н+, встановлюється наступна рівновага: Н  Н + + ē. Загальний процес, що відбувається на електроді, можна виразити рівнянням:

2Н + + 2 = Н2.

Електроди маркуються ланцюгами. Спочатку пишеться метал, потім розчин електроліту, вертикальна смужка, що зображує фазу розділу між металом і розчином електроліту. Схему водневого електрода можна записати так:

**H2, Pt | 2Н+, Е0 = 0 В.**

*Електродний потенціал, виміряний в стандартних умовах (тобто при температурі 250 ° С і концентрації речовин, що беруть участь в електродному процесі, що дорівнює 1 моль / л) по відношенню до стандартного водневого електрода, називається стандартним електродним потенціалом.*

Електродний потенціал металу в умовах, відмінних від стандартних, обчислюється за **рівнянням Нернста**, яке враховує залежність електродного потенціалу від концентрацій речовин, що беруть участь в електродних процесах, і температури:



де **E - шуканий електродний потенціал,** E0 - стандартний електродний потенціал, **R** - газова постійна, **T** - абсолютна температура**, F** - число Фарадея, **n** - число електронів, що беруть участь в електродному процесі  **,**  [Ox] і **[Red]** – концентрації речовин, що беруть участь у відповідній напівреакції в окисленій і відновленій формах відповідно.

Перейшовши від натуральних логарифмів до десяткових логарифмів і підставляючи числові значення F, R і T, отримаємо більш зручну формулу для обчислень рівняння Нернста:



Слід підкреслити, що:

1. Було вирішено, що рівняння Нернста одного електрода слід записувати для процесу відновлення незалежно від того, в який бік зміщено рівновагу, тобто під знаком логарифма в рівнянні Нернста чисельником завжди є окислена форма металу, а знаменником - редукована форма.
2. Активність твердих тіл не входить в рівняння Нернста. Концентрація твердого тіла приймається як одиниця, тому у випадку з металевим електродом рівняння Нернста спрощується:



де С - концентрація іонів металів в розчині.

Відповідно до величини стандартного електродного потенціалу метали зазвичай розташовуються в ряді **напружень металу**:

|  |
| --- |
| **Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au** |

**Ряд напружень характеризує хімічні властивості металів:**

1. Чим далі вліво метал знаходиться в ряду напружень, тим сильніше його відновна здатність і тим слабкіше окислювальна здатність його іона в розчині (т. Е. Чим легше віддавати електрони (окислюватися) і тим важче його іонам приєднувати електрони назад (відновлюються)).

2. Кожен метал здатний витісняти з розчинів солей тільки ті метали, які знаходяться в ряду напружень праворуч від нього, т. Е. Зводить іони наступних металів в електронейтральні атоми, віддаючи електрони і сам перетворюючись в іони.

3. Тільки метали ліворуч від водню (Н) в ряду напружень здатні витіснити його з розчинів кислот (наприклад, Zn, Fe, Pb, але не Cu, Hg, Ag).

**ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ**

У замкнутому гальванічному елементі відбувається взаємодія між металом і розчином солі іншого металу, які безпосередньо не контактують один з одним. Атоми першого металу, віддаючи електрони, перетворюються в іони, а іони другого металу, приєднуючись до електронів, перетворюються в атоми. Перший метал витісняє другий з розчину своєї солі. Електрод, на якому відбувається окислення, є негативним електродом і називається **анодом**. Електрод, на якому відбувається відновлення, є позитивним електродом і називається **катодом**.

Наприклад, при роботі гальванічного елемента, що складається з цинку і свинцю, занурених в розчини Zn(NO3)2 і  Pb(NO3)2 відповідно, на електродах відбуваються такі процеси: цинк, як більш активний метал (по ряду напруг), буде окислюватися, а іони свинцю з розчину солі відновлюються:

Zn – 2ē → Zn2+

Pb2+ + 2ē → Pb.

Підсумовуючи обидва процеси, отримаємо рівняння, що виражає реакцію, що протікає в гальванічному елементі в іонній формі:

Zn + Pb2+ → Pb + Zn2+.

Молекулярне рівняння однієї і тієї ж реакції буде таким:

Zn + Pb(NO 3)2  → Pb + Zn(NO3)2.

Гальванічний елемент позначається **схемою**. Зліва анод Zn|Zn2+, де є надлишок електронів і процес окислення, є негативним полюсом (–). Праворуч знаходиться катод Pb2+|Pb - електрод з нестачею електронів, позитивний полюс (+). На одній вертикальній смужці зображена межа розділу фаз між металом і розчином електроліту. Подвійна вертикальна лінія відокремлює анодний простір від катодного простору. Електрони в зовнішній частині ланцюга, металевому провіднику, йдуть від негативного полюса до позитивного. Зовнішня схема на схемі не зображена. У дужках знаками плюс і мінус позначені полюси електродів. У цьому прикладі ця схема буде виглядати так:

(–)Zn|Zn2+||Pb2+|Pb(+) або (–)Zn|Zn(NO3)2||Pb(NO3)2|Pb(+).

Гальванічні елементи характеризуються **електрорушійною силою (ЕРС),** яка дорівнює різниці потенціалів між двома його електродами. При його визначенні від більшого потенціалу завжди віднімають менший.

Наприклад, електрорушійна сила розглянутого елемента (за умови, що метали занурені в розчини, в яких концентрація іонів дорівнює 1 моль/л) становить:

ЕРС = E(Pb) – E(Zn) = -0,13 + (-0,76) = 0,63 В

ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

Якщо процеси окислення і відновлення просторово розділені, то будь-яка окислювально-відновна реакція може бути використана для отримання електричної енергії. Прилади, що дозволяють перетворювати енергію хімічної реакції в електричну, називаються хімічними  **джерелами** струму.

В принципі, будь-який гальванічний елемент може служити джерелом струму, так як дозволяє перетворювати енергію хімічної реакції в електричну енергію. Але лише деякі з них відповідають вимогам, які роблять можливим їх технічне використання.

Всі хімічні джерела струму діляться на **первинні** і **вторинні**. **Першоджерела** - це ті, які стають непридатними для подальшого використання після повної розрядки. **Вторинні** – акумулятори являють собою такі джерела струму, які представляють собою оборотні багаторазові гальванічні елементи. При пропущенні через них електричного струму (зарядці) вони накопичують хімічну енергію, яка потім віддається споживачеві у вигляді електричної енергії при їх роботі (розряді).

Первинні джерела струму називаються клітинами. Осередок являє собою чашку з металу, яка служить анодом, заповнену електролітом, насиченим до драглистого стану крохмалем, в електроліт вставлений вугільний стрижень, який виконує роль струмоприймача.

Деякі сухі батареї засновані на схемі елементів Лекланше:

Zn|NH4Cl|MnO2.

Цинк - анод, активна речовина катода - оксид марганцю (IV), в який втиснутий вугільний стрижень, який виконує роль струмоприймача. Батарея працює за рахунок реакції, що протікає в ній:

Zn + 2MnO2 + 2NH4Cl = Zn(NH3)2Cl2 + 2MnO(OH), ЕРС = 1,5 В.

БАТАРЕЇ

З акумуляторів найбільш поширені два - кислотні (свинцеві) і лужні.

У свинцевому акумуляторі анод складається зі свинцю і являє собою систему перфорованих пластин, заповнених губчастим свинцем, катод виконаний з діоксиду свинцю, спресованого в свинцеві сітки. Електроліт являє собою розчин H2SO4 (32-39%), в якому PbSO4 і PbO2 слабо розчиняються.

Схему батареї можна зобразити так:

Pb|H2SO4|PbO2, ЕРС = 2 В.

Анодний процес роботи акумуляторної батареї: Pb + SO42- – 2ē = PbSO4,

катодний процес: PbO2 + 4H+ + SO42- + 2ē = PbSO4 + 2H2O.

Таким способом в свинцевому акумуляторі здійснюються такі реакції:

Pb + 2H2SO4 + PbO2 = 2PbSO4 + 2H2O.

Під час роботи акумулятора концентрація кислоти падає, а отже, падає і ЕРС. Коли ЕРС досягає 1,85 В, батарея вважається розрядженою. При більш низькій ЕРС пластини покриваються тонким шаром PbSO4 і батарея розряджається необоротно. Щоб цього уникнути, акумулятор періодично заряджають. При заряді акумулятора відбувається зворотна реакція. Через високу перенапругу водню на свинці катодний процес зводиться до відновлення катіонів свинцю, і тільки після завершення цього процесу виділяється водень і одночасно на аноді виділяється кисень. Початок електролізу води супроводжується різким підвищенням напруги на затискачах і свідчить про закінчення зарядки акумулятора.

Як приклад лужних батарейок розглянемо нікель-кадмієву лужну батарейку.

У зарядженому лужному нікель-кадмієвому акумуляторі негативним електродом (анодом) є губчастий кадмій, діючою речовиною позитивного електрода - нікель, оточений оксидом нікелю (III), а електролітом - 30% розчин КОН:

Cd|KOH||Ni2O3|Ні

При роботі акумулятора на аноді відбувається окислення кадмію, а на катоді відновлюється оксид нікелю (III), загальний процес виражається реакцією:

Cd + Ni2O3 +3H2O = Cd(OH)2  + 2Ni(OH)2

Акумулятор розряджається при напрузі близько 1,3 В, при досягненні 1,0 В його зупиняють. Цей елемент отримав широке застосування завдяки невеликій вазі, тривалому терміну служби і простоті обслуговування.

**ЕЛЕКТРОЛІЗ**

**Електроліз** - це *сукупність процесів, що відбуваються при проходженні постійного електричного струму через електрохімічну систему, що складається з двох електродів і розчину розплаву або електроліту*.

Суть електролізу полягає в тому, що при пропусканні струму через розчин електроліту (або розплавлений електроліт) позитивно заряджені іони переміщаються до позитивно зарядженого електрода, а негативно заряджені іони - до негативно зарядженого електрода.

Як і у випадку з хімічним джерелом електричної енергії, електрод, на якому відбувається відновлення, називається **катодом**, електрод, на якому відбувається окислення, називається **анодом**. Але при електролізі катод заряджається негативно, а анод заряджений позитивно, тобто розподіл знаків заряду електрода протилежно такому у гальванічного елемента. Причина цього полягає в тому, що процеси, що відбуваються під час електролізу, В принципі, вони протилежні процесам, які відбуваються під час роботи гальванічного елемента. При електролізі хімічна реакція здійснюється за допомогою енергії електричного струму, що подається ззовні, в той час як при роботі гальванічного елемента енергія спонтанної реакції перетворюється в електричну.

В результаті плавлення електроліт розпадається на іони (піддається електролітичної дисоціації). Під впливом електричного струму катіони переміщаються на негативний електрод – катод, де іони металів відновлюються. Аніони переміщаються на позитивний електрод, анод, де аніони окислюються.

Розглядаючи електроліз водних розчинів, не слід забувати, що крім іонів електроліту існують також іони, які є продуктом дисоціації води: Н+ і ОН-. Таким чином, катіони електроліту і іони водню можуть розряджатися на катоді, а аніони електроліту і гідроксид-іони - на аноді. Крім того, молекули води також можуть піддаватися електрохімічному окисленню або відновленню.

Які процеси будуть відбуватися при електролізі електродів, в першу чергу буде залежати від відносних значень електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

**Катодний процес**

Ступінь легкості розряду іонів металів (приєднаних електронів) визначається положенням металів в ряду напружень. Чим далі лівіше металу в ряду напружень, тим більше його негативний потенціал (або менший позитивний потенціал), тим важче розряджатися його іонам за інших рівних умов (іони Au3+, Ag+ найлегше розряджаються; Li+, Rb+, K+ найважче розряджаються).

1) при електролізі розчинів солей металів аж до алюмінію включно на катоді буде відбуватися відновлення водню з води:

2H2O +2ē = H2 + 2OH-

2) при електролізі розчинів солей металів, що стоять в ряду напружень за воднем, на катоді відбувається відновлення металу

3) При електролізі розчинів солей металів, розташованих між алюмінієм і воднем, на катоді буде відновлюватися і метал, і водень, але переважає відновлення металу. Іони водню будуть розряджатися легше, ніж іони всіх металів, що передують водню в ряду напружень. Однак через незначну концентрацію іонів водню при електролізі катод виділяє метал, а не водень.

4) Якщо в розчині одночасно присутні іони декількох металів, то в першу чергу розряджаються іони металу з негативним потенціалом (або позитивним потенціалом більше). Наприклад, металеву мідь спочатку відокремлюють від розчину, що містить іони Zn2+ і Cu2+.

**Анодний процес**

Розглядаючи анодні процеси, слід мати на увазі, що матеріал анода може окислюватися в процесі електролізу. У зв'язку з цим розрізняють електроліз з інертним анодом і  **з**  активним анодом. Інертний анод - це анод, матеріал  **якого не змінюється в процесі електролізу. В якості матеріалів для інертного анода** найчастіше використовують графіт, вугілля і платину. Активний анод називається анодом, матеріал якого може окислюватися в процесі електролізу.

1) При електролізі водних розчинів безкисневих кислот і їх солей на аноді розряджаються аніони кислот. Зокрема, при електролізі розчинів галогідрогенних кислот і їх солей виділяється відповідний галоген.

2) Якщо піддати електролізу сіль кисневмісної кислоти або саму кислоту (а також фтористий і фтористий водень), то відбувається окислення молекул води:

2H2O – 4ē = 4H+ + O2.

3) Електроліз протікає особливим чином, коли анод виготовлений з того ж металу, сіль якого знаходиться в розчині. При цьому іони на аноді не розряджаються, але сам анод поступово розчиняється, посилаючи іони в розчин і віддаючи електрони джерелу струму.

4) У разі активного анода число конкуруючих окислювальних процесів збільшується до трьох: електрохімічне окислення води, аніонний розряд, електрохімічне окислення анодного металу (анодне розчинення металу). З цих можливих процесів настане той, який є найбільш енергетично вигідним. Якщо анодний метал розташувати в ряду стандартних електродних потенціалів раніше двох інших електрохімічних систем, то буде спостерігатися анодне розчинення металу. В іншому випадку відбудеться викид кисню або розряд аніона.

З кількісної точки зору процес електролізу вперше вивчив англійський фізик Фарадей, який в результаті своїх досліджень встановив наступні закони:

1. Маса речовини, що утворюється при електролізі, пропорційна кількості електрики, що пройшла через розчин.

**m = k· Q = k· І·т**

де m - кількість відновленого або окисленого речовини, I - сила струму, що пропускається, t - час електролізу.

Цей закон випливає з суті електролізу. Як уже згадувалося, в точці контакту металу з розчином відбувається електрохімічний процес, тобто взаємодія іонів або молекул електроліту з електронами металу, так що електрохімічне утворення речовини є результатом цього процесу. Зрозуміло, що кількість речовини, виробленої електродом, завжди буде пропорційно числу електронів, що проходять через ланцюг, т. Е. Кількості електрики.

**2. При електролізі різних хімічних сполук рівні кількості призводять до електрохімічного перетворення еквівалентних кількостей речовин.**



З другого закону можна вивести наступний наслідок:

**Щоб витягти з розчину електроліту один грам-еквівалент будь-якої речовини, через розчин необхідно пропустити 96 500 кулонів електрики.**

Виходячи з цих законів, можна зробити ряд розрахунків, пов'язаних з процесом електролізу, наприклад:

1. Обчислити кількості речовин, що виділяються або розкладаються певною кількістю електрики;

2. Знайти силу струму за кількістю речовини, що виділяється, і часу, витраченого на його виділення;

3. Визначте, скільки часу знадобиться, щоб вивільнити певну кількість речовини при даному струмі.

**КОРОЗІЯ МЕТАЛУ**

**Корозія металу - це**  *процес мимовільного руйнування металів під впливом навколишнього середовища***.**

Середовище, в якому метал піддається корозії, називається корозійним **або корозійним середовищем**.

Корозія - це окислювально-відновний процес, який відбувається на межі двох фаз: металу і корозійного середовища, тобто є неоднорідним процесом. Руйнування металу починається з поверхні і проникає глибше.

За характером корозійного руйнування розрізняють **суцільну (рівномірну) і** локальну (нерівномірну) **корозію. Локальне корозійне пошкодження зачіпає поверхневі шари металу і має вигляд плям, при їх поширенні вглиб металу з'являються вогнища ураження у вигляді точок.**

Залежно від того, яка частина сплаву піддається корозії, розрізняють селективну  **і міжкристалітну корозію. У разі** селективної **корозії руйнуються зерна тільки одного компонента сплаву, в той час як при міжкристалітної корозії руйнуються міжкристалітні прикордонні ділянки.**

За механізмом корозійного руйнування розрізняють хімічну  та **електрохімічну** корозію.

**Хімічна корозія** - це процес руйнування металу при взаємодії з агресивним середовищем, це проста хімічна реакція окислення металу, яка не супроводжується виникненням електричного струму в системі.Хімічна корозія виникає при взаємодії металів з агресивними газами при високій температурі (газова корозія) і з органічними неелектролітами (корозія в неелектролітах).

**Ріжучі** інструменти при високих швидкостях обробки металу, лопатки газових турбін, вихлопні труби та інші елементи реактивних двигунів схильні до газової корозії, газова корозія спостерігається і в електроплавильних печах. Результатом газової корозії є утворення оксидної плівки на поверхні металу. Якщо плівка міцна, компактна і добре зчіплюється з поверхнею металу, вона надає металу деяку пасивність при низьких температурах, так як ускладнює доступ до нього кисню до поверхні металу (такі плівки утворюються на поверхні танталу, берилію, алюмінію та ін.).

Найбільш поширеним випадком **корозії в неелектролітах є корозія** в рідкому паливі**, наприклад, руйнування циліндрів двигунів внутрішнього згоряння. Самі по собі вуглеводні не руйнують метали, корозійний ефект обумовлений домішками, особливо сіркою і її сполуками. При згорянні палива сполуки сірки перетворюються в оксиди сірки SO2 і SO3, які є агресивними речовинами.**

Найбільш поширеною  **є електрохімічна корозія – це руйнування металу в середовищі електроліту, що супроводжується виникненням електричного струму в системі**. Атмосферна і грунтова корозія, корозія в електролітах, корозія під впливом блукаючих струмів протікають через електрохімічний механізм.

Електрохімічна взаємодія складається з анодного окислення і катодного відновлення. Суть електрохімічної корозії полягає в процесі анодного розчинення металу. У присутності електропровідної рідини місця контакту металів з різними потенціалами (наприклад, в неоднорідних металевих сплавах, в частинах виробу, що пройшли різні термічні або механічні обробки і т.д.) будуть схильні до корозії. На поверхні металевих виробів з'являються локальні мікрогальванічні елементи. Ділянки з більшим електронегативним потенціалом стануть анодом і почнуть розчинятися, а більш електропозитивні ділянки – катоди – піддадуться відновленню, що сповільнить або повністю зупинить власну корозію.

Наприклад, при корозії заліза мідними включеннями в електроліті H2SO4 утворюється мікрогальванічний елемент, який зображений на схемі:

Fe|H2SO4|У.о.

Залізо, як більш активний метал, буде окислюватися, а на міді відновлюватися іони водню:

Fe – 2ē = Fe+2 (анодний процес)

2H+ + 2ē = H2 (катодний процес)

Запобігти корозії металевих виробів можна за допомогою різних захисних покриттів: неметалевих (лаки, фарби, смоли і т.д.), хімічних (міцні плівки оксидів, фосфатів і т.д.), металевих (міднення, лудіння, цинкування і т.д.).

Захисна дія **хімічних** і **неметалевих** плівок обумовлена тим, що вони ізолюють метал від агресивного середовища.

**Металеві** покриття поділяються на **анодні** і **катодні**.

**Катодне** металеве покриття - це покриття металом, електродний потенціал якого в цих умовах більш позитивний, ніж потенціал металу, що захищається. Наприклад, луджене залізо - це захисне покриття заліза з шаром олова (Е0 (олово) = -0,14 В, Е0 (залізо) = -0,44 В).

Захисна функція покриття виконується тільки до тих пір, поки цілісність покриття не порушена. При руйнуванні катодне покриття прискорить корозію заліза, так як утворюється мікрогальванічний елемент, де залізо грає роль анода і буде окислюватися.

**Анодне** металеве покриття - це покриття металом, електродний потенціал якого в даних умовах більш негативний, ніж потенціал металу, що захищається. Наприклад, оцинковане залізо - це захисне покриття заліза з шаром олова (Е0 (цинк) = -0,76 В, Е0 (залізо) = -0,44 В).

При частковому руйнуванні анодного покриття на залізному виробі з'являється гальванічний елемент, де катодом є залізо, а анодом - цинк. В електролітному середовищі цинк буде окислюватися, а на залізі буде відбуватися відновлення, і він не буде руйнуватися. Таким чином, анодне покриття продовжує відігравати захисну роль по відношенню до основного металу навіть при його порушенні.

Для гальмування корозійних процесів вдаються до різних методів зміни властивостей корозійного  **середовища: деаерації і введення інгібіторів корозії.**  Деаерація - це  **виділення прісної води і нейтральних сольових середовищ з розчиненого кисню. Деаерація досягається кип'ятінням, дистиляцією або барботуванням інертного газу.**

Інгібітори корозії за хімічним складом поділяються на анодні і катодні. **Інгібітори анодів** – карбонати, фосфати, силікати лужних металів – поляризують анодні ділянки і зменшують кількість розчиненого металу за рахунок утворення плівки погано розчинного з'єднання металу, що захищається. **Інгібітори катодів – солі** магнію, нікелю, цинку – поляризують катодні ділянки.

Найбільш ефективними методами захисту від корозії є електрохімічні методи. **Електрохімічні методи полягають у тому, що структура, що захищається, штучно виявляється катодним ділянкою електрохімічної системи. Розрізняють катодний і** протекторний захист**.**

У **катодному захисті** конструкція штучно перетворюється на катод шляхом подачі постійного струму від зовнішнього джерела. Залізний брухт, поміщений в ту ж середу, приєднується до анода джерела струму. **Захист протектора** полягає в утворенні макрогальванічної пари, в якій метал, що захищається, грає роль катодної секції, а анод  **– протектор – більш активний метал або сплав (алюміній, магній, цинк, їх сплави). Протектори клепаються або з'єднуються металевим дротом з конструкцією, що захищається.**

**Захист від блукаючих струмів**

Електричний дренаж використовується для захисту від блукаючих струмів. **Цей метод також відноситься до електрохімічних методів захисту від корозії. Електричний дренаж здійснюється наступним чином. Анодні ділянки з'єднуються з металевими провідниками з джерелом блукаючих струмів, струм проходить по металевому провіднику, в результаті чого усувається різниця потенціалів між землею і рейкою, а значить, і небезпека корозії.**

**Лекція 16. Полімери**

**Полімери** - це високомолекулярні сполуки, які характеризуються молекулярною масою від декількох тисяч до багатьох мільйонів. Молекули полімерів характеризуються повторенням певних груп атомів, які називаються **складовими одиницями, і** мають такі властивості, що вони залишаються практично незмінними при додаванні або видаленні однієї або декількох складових одиниць. Вихідні речовини, що використовуються для виробництва полімерів і утворюють один або кілька складових одиниць, які називаються **мономерами.**

Індивідуальні властивості полімеру визначаються розмірами його макромолекули і його структурою. Розмір макромолекули характеризується числом повторюваних складових одиниць, званим  **ступенем полімеризації (n). Тому узагальнену формулу макромолекули полімеру записують, вказуючи в дужках складову одиницю**  (SZ) і ступінь полімеризації n**: – (–SZ–)n**–.

Будова макромолекули визначається складом і числом атомів, що входять до складу складової одиниці, характером зв'язку складових одиниць між собою, просторовим розташуванням окремих частин макромолекули щодо інших її частин.

За характером зв'язку складових одиниць у складі макромолекули розрізняють **лінійні, розгалужені та сітчасті полімери.**

По відношенню до нагріву розрізняють термопластичні і термоактивні полімери. Термопластичність - це здатність полімеру розм'якшуватися при нагріванні і тверднути при охолодженні без хімічних перетворень. Лінійні полімери мають високі термопластичні властивості. У міру розгалуження полімерів термопластичні властивості стають менш вираженими. При утворенні сітчастої структури термопластичність втрачається. Такі полімери не можуть бути переведені в первісний стан, вони не володіють термопластичні властивості і називаються термоактивними **полімерами.**

Полімери отримують шляхом полімеризації або поліконденсації.

**Полімеризація - це реакція з утворенням полімерів шляхом послідовного приєднання молекул мономерів один до одного шляхом перебудови ковалентних зв'язків. Полімеризація в основному характерна для з'єднань з множинними (подвійними або потрійними) зв'язками. У процесі полімеризації розриваються множинні зв'язки або відкриваються цикли в мономерах і утворюються хімічні зв'язки між групами, утворюючи, наприклад**, полімери

nCH 2=CH2 ( – CH→2 –  CH2 – )n

Поліетилен етиленовий

nCH2 = → CH – CH2 – CH –

С6Н5 С6 Н5 n

Стирольний полістирол

nCH2 – CH2 ( – CH→2 –  CH2O – )n

O Поліетиленоксид

етиленоксид

nСН2 = СН – СН=СН2 ( – СН2 – СН=СН – СН2 – → )n

Бутадієн полібутадієн (бутадієновий каучук)

За кількістю мономерів, що беруть участь, розрізняють гомополімеризацію (один тип мономера) і кополімеризацію (два або більше типів мономерів).

Полімеризація - спонтанний екзотермічний процес (ΔG <0; Δ H <0), так як розрив подвійних зв'язків призводить до зниження енергії системи. Однак без зовнішніх впливів (ініціаторів, каталізаторів і т. Д.) Полімеризація протікає дуже повільно. Полімеризація - цінна реакція. Шляхом полімеризації отримують 3/4 вироблених полімерів.

Поліконденсація - реакція утворення полімерів з мономерів з двома і більше функціональними групами, що супроводжується виділенням низькомолекулярних продуктів (H2O, NH3, HCl і ін.)

При поліконденсації біофункціональних сполук утворюються лінійні полімери, наприклад, NH2–(CH2)5–COOH (амінокапронова кислота) має дві функціональні групи (NH2 – і – C=O) при поліконденсації

АХ

За рахунок цих груп утворюються молекули води і виходить полімер – полікапроамід.

При поліконденсації ланцюг зростає поступово: спочатку вихідні мономери взаємодіють один з одним, потім утворене з'єднання вступає в реакцію з молекулами того ж мономера, в кінцевому підсумку утворюючи полімер. В даному прикладі полімероутворення протікає наступним чином:

2NH2 – (CH2)5 – COOH NH2 – CH2 – CO – NH – (CH2)5COOH → + H2O;

NH2 – (CH2)5 – CO – NH – (CH2)5COOH + NH2 – NH2 – (CH2)5 – COOH →

→NH2 – (CH2)5CO – NH – (CH2)5 – COOH +H2O тощо.

Кінцевим продуктом буде полікапроамід (Капрон). Всього процес поліконденсації буде зафіксований:

n NH2 – (CH2)5 – COOH  (– NH – (→CH 2)5 –  CO – )n + nH2O

полікапронова кислота амінокапронова кислота

Поліконденсація з'єднань з трьома і більше функціональними групами дає сітчасті полімери, прикладом такої поліконденсації є взаємодія сечовини і формальдегіду.

NH2 – CO – NH2 + H – C = O NH2 – CO → – NH – CH2OH;

Сечовина  Н

Формальдегід

NH2 – CO – NH – CH2OH + H – C = O CH2OH – NH – CO – NH – CH2OH →

H

2CH2OH – NH – CO – NH – CH2OH →

→ СН2ОН – НХ – СО – НХ – СН2 – О – СН2 – НХ – СО – НХ – СН2ОН + Н2О

На першому етапі отримано олігомер лінійної структури:

( – CH2 – NH – CO – NH – CH2 – O – )n

На другій стадії при нагріванні в кислому середовищі відбувається подальша поліконденсація олігомера з виділенням СН2О і утворенням сітчастої структури:

С=О С=О

– N – CH2 – N – CH2 – N – CH2 – N – CH2 – N – CH2 –

С = О С = О С = О

– N – CH2 – N – CH2 – N – CH2 – N – CH2 – N – CH2 –

С=О С=О

Так як в процесі поліконденсації поряд з високомолекулярними сполуками утворюються низькомолекулярні продукти, то склади полімерів і вихідних речовин не збігаються. У цьому полягає відмінність поліконденсації від полімеризації.

**Лекція 17. Хімічна ідентифікація**

Хімічна ідентифікація передбачає аналіз речовин, що підлягають тестуванню. Хімічний аналіз заснований на вимірюванні аналітичного сигналу від речовини, що перевіряється. **Аналітичний сигнал** - це *вимірювана властивість аналізованого об'єкта, яка залежить від природи і концентрації аналіту*.

Розрізняють *якісний* і *кількісний* аналіз речовин. **Якісний аналіз** дає можливість  *встановити наявність елемента або компонентів речовини в аналізованому об'єкті*. **Кількісний аналіз** дає можливість *визначити, в яких кількостях або кількісних співвідношеннях містяться окремі елементи або сполуки в аналізованому об'єкті*.

Всі методи аналізу діляться на хімічні, фізико-хімічні та фізичні.

Хімічні методи **засновані на**  хімічній реакції: кожна речовина має набір характерних властивостей, що відрізняють одну речовину від іншої. До таких методів відносяться **гравіметричний і титриметричний** **методи** аналізу. *Гравіметричні* методи засновані на утворенні елементом, що визначається, погано розчинних сполук.*Титриметричні* методи засновані на утворенні кольорових з'єднань елементом, що підлягає визначенню.

Фізичні методи **засновані на**  різниці фізичних властивостей досліджуваних речовин. До таких методів належать  **спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР), спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), інфрачервона та рентгенівська дифракційна спектроскопія**. *Рентгеноструктурна спектроскопія* заснована на інтерференції рентгенівських променів за рахунок їх відбиття від електронних оболонок атомів елементів. *Інфрачервона спектроскопія* заснована на вивченні коливальних спектрів атомів елементів. *Методи магнітної радіоспектроскопії ЯМР і ЕПР* засновані на тому, що магнітні рівні ядер (ЯМР) і електронів (ЕПР) індукуються в речовині, поміщеній в сильне магнітне поле.

**Фізико-хімічні** методи засновані на залежності фізичних властивостей від складу досліджуваного об'єкта. Ці методи, в залежності від того, яка фізична властивість лежить в основі, поділяються на **оптичні, електрохімічні та хроматографічні**.

Оптичні методи

*До оптичних методів*  аналізу відносяться **фотоколориметрія,** спектрофотометрія **(заснована на залежності інтенсивності поглинання світла забарвленого з'єднання елемента,**  що визначається від його концентрації), атомно-абсорбційна (заснована на залежності інтенсивності поглинання світла досліджуваним розпилюваним речовиною від його вмісту речовини в аналізованому об'єкті),  **атомна емісія** ( засновані на залежності інтенсивності випромінювання світла атомізованою досліджуваною речовиною від вмісту її речовини в аналізованому об'єкті) і **рентгенофлуоресцентні** (засновані на залежності інтенсивності флуоресценції аналіту від його вмісту в досліджуваному об'єкті) методи аналізу.

Електрохімічні методи

*Електрохімічні* методи аналізу засновані на процесах, що відбуваються на електродах або в електродному процесі. До таких методів відносяться **електрогравіметрія** (заснована на законах електролізу), **полярографія** або **вольтамперометрія** (заснована на залежності поляризації електродів від концентрації аналізованого розчину), **потенціометрія** ( метод заснований на залежності електродного потенціалу від концентрації аналіту в розчині), **кондуктометрія** (метод заснований на залежності електропровідності розчину від концентрації аналіту в ньому).

Хроматографічні методики

Хроматографічні методи використовуються для аналізу сумішей газів, рідин або розчинених речовин і засновані на різниці в розподілі компонентів суміші між двома фазами – стаціонарною (адсорбент, сорбент) і рухомою (розчинник або розчинна суміш). Залежно від агрегатного стану аналітів і розчинника розрізняють газову хроматографію і **рідинну хроматографію**.