

Курс лекцій
з дисципліни "Загальна та неорганічна хімія"
для студентів фізико-математичного факультету.

Лекція 1.

Атомно-молекулярне вчення. Основні поняття хімії. Стехіометричні закони хімії.

Атоми та молекули-складові частини речовини. Закон збереження маси. Хімія як наука про речовини та їх перетворення.

Закон збереження маси речовин. Закон сталості складу. Закон кратних співвідношень. Пояснення основних законів атомно-молекулярної теорії з позицій вчення про атоми і молекули.

Поняття про хімічний елемент. Прості і складні речовини. Маси (абсолютні та відносні) атомів і молекул, одиниці виміру. Моль речовини. Молярна маса речовини.

Газоподібний стан речовин. Закон Менделєєва-Клапейрона. Закон Авогадро. Значення закону Авогадро та наслідків з цього закону. Молярний об'єм газу. Поняття про відносну густину газу.

Еквівалент елемента, складних сполук. Закон еквівалентів. Явище алотропії. Ізотопи.

Експериментальні методи визначення еквівалентної маси елемента.

Методи знаходження молекулярної маси речовин, що знаходяться у газоподібному стані.

Атомно-молекулярне вчення.

Сучасне формулювання було прийнято в 1860 р. на I міжнародному конгресі хіміків в м. Карлсруе. Засноване на вченнях Епікура, Дальтона, Ломоносова.

1. Усі речовини є сукупністю молекул або кристалами, які побудовані з атомів.
2. Атоми одного елемента однакові між собою, але відрізняються від атомів іншого елемента.

3. Атом є найменшою частинкою елемента і носієм його хімічних властивостей; його не можна розкласти хімічним способом; під час хімічних перетворень атоми не з'являються з нічого і нікуди не зникають, змінюються лише способи зв'язування атомів.

4. Внаслідок взаємодії атомів утворюються молекули: гомоядерні у простих речовин (H_2 , Cl_2), гетероядерні – у складних (HCl , H_2O).

5. Під час фізичних явищ (кипіння, плавлення, ін.) молекули зберігаються, під час хімічних перетворень – руйнуються.

6. Хімічні реакції полягають в утворенні нових речовин із тих самих атомів, з яких склалися вихідні речовини.

Основні поняття атомно-молекулярного вчення.

Атом – найменша хімічно неподільна частинка елемента, яка є носієм його хімічних властивостей.

Хімічний елемент – певний вид атомів з однаковими хімічними властивостями (з однаковим зарядом ядра).

Молекула – угруповання атомів, сполучених між собою хімічними зв'язками і здатних до самостійного існування; найменша частинка, що зберігає хімічні властивості речовини.

Проста речовина – макротіло, яке складається з атомів одного і того ж хімічного елемента.

Хімічна сполука – макротіло, яке складається з атомів різних елементів.

Відносна атомна маса ($A_r(X)$) – відношення середньої маси атомів природної суміші ізотопів певного елемента до $\frac{1}{12}$ частини маси атома ^{12}C .

Відносна атомна маса показує, у скільки разів маса атома даного елемента більше $\frac{1}{12}$ маси атома ^{12}C .

Маси атомів:

$$m_o(\text{H}) = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ кг};$$

$$m_o(\text{O}) = 2,667 \cdot 10^{-26} \text{ кг};$$

$$m_o(\text{C}) = 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

$$A_r(\text{H}) = \frac{m_o(\text{H})}{\frac{1}{12} \cdot m_o(\text{C})} = \frac{1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{\frac{1}{12} \cdot 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 1,0079$$

$$A_r(\text{O}) = \frac{m_o(\text{O})}{\frac{1}{12} \cdot m_o(\text{C})} = \frac{2,667 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{\frac{1}{12} \cdot 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 15,9994$$

Одиниця виміру – атомна одиниця маси (а.о.м.)

$$1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Ізотопи – різновиди атомів одного елемента (з однаковим зарядом ядра), які різняться атомною масою.

Ізотопи гідрогену:

^1_1H – протій;

^2_1D – дейтерій;

1_3T – тритій .

Відносна молекулярна маса ($M_r(X)$) – відношення маси молекули простої чи складної речовини до $\frac{1}{12}$ частини маси атома ${}^{12}C$.

Відносна молекулярна маса – сума відносних атомних мас атомів, які складають молекулу.

$$M_r(H_2O) = 2 \cdot A_r(H) + A_r(O) = 2 \cdot 1 + 16 = 18;$$

$$M_r(H_2SO_4) = 2 \cdot A_r(H) + A_r(S) + 4 \cdot A_r(O) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98.$$

Моль ($n(X)$) – одиниця кількості речовини, що містить стільки її структурних одиниць (атомів, молекул, іонів, ін.), скільки атомів міститься в 12 г ізотопу ${}^{12}C$.

Знаючи масу одного атома карбону ($m_o(C)$), можна визначити число атомів N_A в 0,012 кг карбону:

$$N_A = \frac{0,012 \text{ кг} / \text{ моль}}{1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

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

N_A – **стала Авогадро** – число структурних одиниць в одному молі будь-якої речовини.

Молярна маса ($M(X)$) – маса 1 моль речовини, виражена в грамах; відношення маси речовини до її кількості. Чисельно дорівнює молекулярній масі і виражається в г/моль.

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}$$

$m(X)$ – маса речовини, г;

$n(X)$ – кількість речовини, моль.

Кількість молекул в n моль речовини ($N(X)$):

$$N(X) = n(X) \cdot N_A$$

Абсолютна маса атома ($m_o(X)$) – маса атома, виражена в грамах.

$$m_o(X) = \frac{M(X)}{N_A}$$

Для газоподібних речовин:

$$n(X) = \frac{V(X)}{V_M}$$

$V(X)$ – об'єм газу, л;

V_M - об'єм 1 моль газу (молярний об'єм), л/моль.

$$V_M = 22,4 \text{ л/моль}$$

за нормальних умов: $T = 273 \text{ K}$; $P = 101325 \text{ Па}$.

Приклади завдань.

1. Розрахуйте кількість речовини H_2O , яка міститься в 36 г рідкої води, кількість молекул в цієї кількості речовини, масу однієї молекули води.

Кількість речовини:

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{36 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль}$$

$$M(H_2O) = 18 \text{ г/моль.}$$

Кількість молекул:

$$N(H_2O) = n(H_2O) \cdot N_A = 2 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1,204 \cdot 10^{24}$$

Маса однієї молекули:

$$m_o(H_2O) = \frac{M(H_2O)}{N_A} = \frac{18 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2,99 \cdot 10^{-23} \text{ г}$$

2. Поясніть, де міститься більше атомів: в 1 г магнію чи в 1 г вуглецю.

$$N(X) = n(X) \cdot N_A$$

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$$

$$n(Mg) = \frac{1 \text{ г}}{24 \text{ г/моль}} = 0,0417 \text{ моль}$$

$$N(Mg) = 0,0417 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 0,25 \cdot 10^{23}$$

$$n(C) = \frac{1 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} = 0,0833 \text{ моль}$$

$$N(C) = 0,0833 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 0,5 \cdot 10^{23}$$

Відповідь: $N(C) > N(Mg)$

Стехіометричні закони хімії.

I. Закон збереження маси.

Сума мас речовин, які вступили в реакцію, дорівнює сумі мас продуктів реакції.

Під час перебігу хімічних реакцій руйнуються зв'язки між атомами вихідних речовин, атоми перегруповуються і між ними утворюються нові зв'язки. Атоми при цьому не зникають і не виникають з нічого. Вони входять до складу продуктів реакції у таких самих кількостях, як і у вихідних речовинах.

Цей закон виконується для процесів з порівняно невеликими енергетичними ефектами. В ядерних перетвореннях ці ефекти дуже великі, а це, відповідно до співвідношення Ейнштейна $E = \Delta m \cdot c^2$ спричинює помітні зміни мас (дефект мас).

II. Закон сталості складу.

Кожна чиста речовина, незалежно від способу її добування, має сталий якісний і кількісний склад.

Речовини складаються з атомів, сполучених між собою певних співвідношеннях відповідно до їх валентностей.

Валентність – здатність атома утворювати хімічні зв'язки з певним числом інших елементів.

За одиницю валентності прийнято валентність гідрогену.

Дальтоніди – сполуки, для яких справедливий закон сталості складу: H_2O, H_2SO_4 .

Бертоліди – речовини, в яких атомні співвідношення не є точно фіксованими (змінного складу): $FeS_{0,9-1,1}$.

III. Закон еквівалентів.

Еквівалент елемента – частка атома, що припадає на одиницю валентності. Еквівалент елемента – така його кількість, яка з'єднується з 1 моль атомів H чи заміщує ту ж саму кількість атомів H в хімічних реакціях.

$$E_{kv}(X) = \frac{1}{B} \text{ атома } X$$

Еквівалент нітрогену в NH_3 : $B(N) = 3$

$$E_{kv}(N) = \frac{1}{3} am N$$

Еквівалент нітрогену в NO : $B(N) = 2$

$$E_{\text{кв}}(N) = \frac{1}{2} \text{ ат } N$$

Еквівалент нітрогену в NO_2 : $B(N) = 4$

$$E_{\text{кв}}(N) = \frac{1}{4} \text{ ат } N$$

Еквівалентна маса – частина атомної маси, що припадає на одиницю валентності; маса одного еквівалента елемента.

$$E_r(X) = \frac{A_r(X)}{B}$$

Еквівалентна маса нітрогену в NH_3 : $B(N) = 3$

$$E_r(N) = \frac{14}{3}$$

Еквівалентна маса нітрогену в NO : $B(N) = 2$

$$E_r(N) = \frac{14}{2}$$

Еквівалентна маса нітрогену в NO_2 : $B(N) = 4$

$$E_r(N) = \frac{14}{4}$$

Молярна маса еквівалентів – чисельно дорівнює еквівалентній масі і виражається в г/моль.

$$M\left(\frac{1}{B}X\right) = \frac{M(X)}{B}$$

Молярна маса еквівалентів нітрогену в NH_3 : $B(N) = 3$

$$M\left(\frac{1}{3}N\right) = \frac{14}{3} \text{ г/моль}$$

Молярна маса еквівалентів нітрогену в NO : $B(N) = 2$

$$M\left(\frac{1}{2}N\right) = \frac{14}{2} \text{ г/моль}$$

Молярна маса еквівалентів нітрогену в NO_2 : $B(N) = 4$

$$M\left(\frac{1}{4}N\right) = \frac{14}{4} \text{ г/моль}$$

Еквівалент складних сполук.

$$E_{\text{кв}}(XY) = \frac{1}{Z^*} \text{ молекули } XY$$

Z^* – фактор еквівалентності (число еквівалентності).

Z^* для кислот – це їх основність (кількість активних атомів гідрогену).

Z^* для гідроксидів – це їх кислотність (кількість груп OH^-).

Z^* для солей – це добуток валентності металу на кількість атомів металу.

Z^* для оксидів – це подвійна кількість атомів кисню.

$$E_{\text{кв}}(\text{HCl}) = \frac{1}{1} \text{ мол. HCl}$$

$$E_{\text{кв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \text{ мол. H}_2\text{SO}_4$$

$$E_{\text{кв}}(\text{NaOH}) = \frac{1}{1} \text{ мол. NaOH}$$

$$E_{\text{кв}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = \frac{1}{3} \text{ мол. Al}(\text{OH})_3$$

$$E_{\text{кв}}(\text{NaCl}) = \frac{1}{1} \text{ мол. NaCl}$$

$$E_{\text{кв}}(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{1}{6} \text{ мол. Mg}_3(\text{PO}_4)_2$$

$$E_{\text{кв}}(\text{CaO}) = \frac{1}{2} \text{ мол. CaO}$$

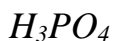
$$E_{\text{кв}}(\text{SO}_2) = \frac{1}{4} \text{ мол. SO}_2$$

Еквівалентна маса складних сполук – відношення молекулярної маси речовини до фактору еквівалентності.

$$E_r(XY) = \frac{M_r(XY)}{Z^*}$$

Молярна маса еквівалентів складних сполук – відношення молярної маси речовини до фактору еквівалентності. Чисельно дорівнює еквівалентній масі і виражається в г/моль.

$$M\left(\frac{1}{Z^*} XY\right) = \frac{M(XY)}{Z^*}$$

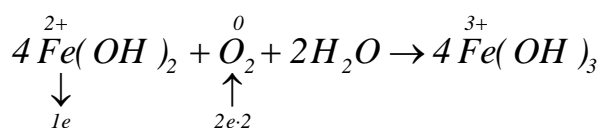


$$E_{\text{кв}}(H_3PO_4) = \frac{1}{3} \text{ мол. } H_3PO_4$$

$$E_r(H_3PO_4) = \frac{M_r(H_3PO_4)}{3} = \frac{98}{3}$$

$$M\left(\frac{1}{3}H_3PO_4\right) = \frac{M(H_3PO_4)}{3} = \frac{98 \text{ г/моль}}{3}$$

В **окисно-відновних реакціях** частинкою, еквівалентною атому гідрогену, є електрон, тому Z^* дорівнює числу електронів, приєднаних або відданих частинкою в певній реакції.



$$E_{\text{кв}}(Fe(OH)_2) = \frac{1}{1} \text{ мол. } Fe(OH)_2$$

Закон еквівалентів:

Маси реагуючих елементів співвідносяться між собою так само, як їх еквівалентні маси.

$$\boxed{\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{E_r(A)}{E_r(B)}}$$

У разі утворення хімічних сполук на одиницю валентності одного атома припадає одиниця валентності іншого атома, а кожній одиниці валентності відповідає одиниця еквівалента елемента: на один еквівалент одного елемента в хімічних реакціях припадає один еквівалент іншого елемента.

$$\begin{array}{l} E_r(H_xA) = E_r(H^+) + E_r(A^{x-}) = 1 + E_r(A^{x-}) \\ E_r(Me(OH)_y) = E_r(Me^{y+}) + E_r(OH^-) = E_r(Me) + 17 \\ E_r(Me_xA_y) = E_r(Me^{y+}) + E_r(A^{x-}) \\ E_r(Me_2O_y) = E_r(Me^{y+}) + E_r(O^{2-}) \end{array}$$

H_xA – кислота;

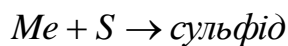
$Me(OH)_y$ – гідроксид;

Me_xA_y – сіль;

Me_2O_y – оксид.

Приклади завдань.

1. 3 г металу взаємодіє з 1,64 г сірки. Розрахуйте еквівалентну масу металу. Валентність сірки дорівнює 2.



$$\frac{m(Me)}{m(S)} = \frac{E_r(Me)}{E_r(S)}$$

$$E_r(Me) = \frac{m(Me) \cdot E_r(S)}{m(S)}$$

$$E_r(S) = \frac{A_r(S)}{B} = \frac{32}{2} = 16$$

$$E_r(Me) = \frac{3 \cdot 16}{1,64} = 29,26$$

2. Розрахуйте еквівалентну масу металу, маса основи якого 1,4 г, а маса йодиду 4,15 г.

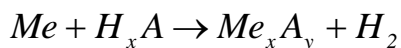
$$\frac{m(Me(OH)_y)}{m(MeI_y)} = \frac{E_r(Me(OH)_y)}{E_r(MeI_y)} = \frac{E_r(Me) + E_r(OH^-)}{E_r(Me) + E_r(I^-)}$$

$$E_r(OH^-) = 17; E_r(I^-) = 127$$

$$\frac{1,4}{4,15} = \frac{E_r(Me) + 17}{E_r(Me) + 127}$$

$$E_r(Me) = 39$$

3. Визначте еквівалентну масу металу, 2,81 г якого витісняє з кислоти 560 мл водню (н.у).



$$\frac{m(Me)}{m(H_2)} = \frac{E_r(Me)}{E_r(H)} \quad ; \quad E_r(Me) = \frac{m(Me) \cdot E_r(H)}{m(H_2)} ;$$

$$E_r(H) = \frac{A_r(H)}{B} = \frac{1}{1} = 1;$$

$$\frac{m(H_2)}{M(H_2)} = \frac{V(H_2)}{V_M}; \quad V_M = 22,4 \text{ л/моль};$$

$$m(H_2) = \frac{M(H_2) \cdot V(H_2)}{V_M} = \frac{2 \text{ г/моль} \cdot 0,56 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,05 \text{ г}$$

$$E_r(Me) = \frac{2,81 \text{ г} \cdot 1}{0,05 \text{ г}} = 56,2$$

IV. Закони ідеальних газів.

Газоподібний стан характеризується слабкою взаємодією між молекулами, і тому властиві для нього закономірності залежать насамперед не від природи молекул газу, а від їх числа в одиниці об'єму та температури.

Фізичні властивості газів (на відміну від рідин та твердих речовин):

- ✓ заповнюють весь об'єм;
- ✓ під дією зовнішнього тиску здатні сильно змінювати об'єм, стискатися, а під час розширення заповнювати весь об'єм;
- ✓ необмежено змішуються між собою з утворенням однорідної газової суміші.

Газовий стан описують за допомогою таких характеристик:

V – об'єм, m^3 ;

P – тиск, Pa ;

T – температура, K ;

n – кількість речовини газу, *моль*.

А) Закон Бойля – Маріотта (залежність між тиском і об'ємом певної кількості газу за сталої температури):

За сталої температури добуток тиску на об'єм є сталою величиною.

$$PV = const$$

В разі підвищення тиску в певне число разів у стільки ж разів зменшується об'єм, а розширення газу завжди супроводжується зменшенням тиску. Якщо для однієї й тієї самої кількості газу змінювати тиск і вимірювати об'єм, то за сталої температури:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$$

Б) Закон Шарля (залежність між тиском газу, що підвищується під час нагрівання, та його температурою за сталих об'єму і кількості газу):

Тиск газу за незмінних маси та об'єму пропорційний абсолютній температурі.

$$P = k \cdot T$$

k – коефіцієнт пропорційності.

В) Закон Гей – Люссака (залежність об'єму газу, що розширюється під час нагрівання, від температури за сталих тиску та кількості газу):

Об'єм газу за незмінних маси і тиску прямо пропорційний його абсолютній температурі.

$$V = k \cdot T$$

k – коефіцієнт пропорційності.

Цей закон використовується для зіставлення об'єму і температури однієї кількості газу у двох різних станах. Якщо тиск для одного й того ж самого зразка газу залишається сталим, то за різних температур сталим також буде співвідношення $\frac{V}{T}$:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Г) Закон Менделєєва – Клапейрона (об'єднаний закон стану ідеального газу).

Застосовується у разі, коли потрібно знайти об'єм за умов одночасної зміни температури і тиску:

Відношення добутку тиску на об'єм газу до його абсолютної температури для даної маси газу є сталою величиною.

$$\frac{P \cdot V}{T} = const$$

Для 1 моль газу за н.у. ($P_o = 101325 \text{ Па}$, $T_o = 273,15^\circ \text{C}$, $V_o = 22,4 \text{ л/моль}$)

$$\frac{P_o \cdot V_o}{T_o} = R \quad \text{універсальна газова стала}$$

$$R = 8,314 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}$$

Універсальній газовій сталій відповідає робота, яку виконує під час розширення один моль газу в разі його нагрівання на один градус.

$n \neq 1 \text{ моль}$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

Якщо взяти певну кількість газу, то вплив одночасної зміни тиску і температури на об'єм газу можна виразити таким співвідношенням:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

Д) Закон Авогадро.

В однакових об'ємах різних газів за однакових умов (температури і тиску) міститься однакова кількість молекул.

Наслідки:

- ✓ Однаковому числу молекул різних газів за однакових умов (T, P) відповідають однакові об'єми.
- ✓ Молі різних газів за однакових умов займають однакові об'єми.
- ✓ Маса однакових об'ємів різних газів за однакових умов співвідносяться між собою, як їхні молярні маси:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Кожна речовина характеризується густиною: $\rho = \frac{m}{V}$.

Відносна густина (D) – відношення густини одного газу до густини іншого за однакових умов:

$$V_1 = V_2$$

$$D = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{m_1/V_1}{m_2/V_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

В однакових об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакова кількість молекул, а отже, і однакова кількість молів ($n_1 = n_2$), тоді:

$$D = \frac{m_1}{m_2} = \frac{n_1 \cdot M_1}{n_2 \cdot M_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Е) Закон Дальтона.

Різні гази необмежено змішуються між собою (дифундують один в одному). За винятком зіткнень між молекулами, які є миттєвими і пружними, кожна молекула в суміші рухається незалежно від інших. Об'єм, у якому міститься газова суміш, залишається однаковим для всіх її компонентів і дорівнює об'єму наданого їй простору. Кількості газів у суміші є різними і тому різними мають бути часткові тиски, які чинять ці гази. Використовуючи рівняння стану для кожного з індивідуальних газів суміші, маємо:

$$p_1 \cdot V = n_1 \cdot R \cdot T;$$

$$p_2 \cdot V = n_2 \cdot R \cdot T;$$

$$p_3 \cdot V = n_3 \cdot R \cdot T, \dots$$

$p_1, p_2, p_3 \dots$ – парціальні (часткові) тиски компонентів суміші.

$$(p_1 + p_2 + p_3 + \dots) \cdot V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \cdot R \cdot T.$$

Оскільки $n_1 + n_2 + n_3 + \dots = n$, то

$$p_1 + p_2 + p_3 + \dots = P$$

Сумарний тиск газової суміші дорівнює сумі парціальних тисків компонентів цієї суміші.

Приклади завдань.

1. Густина газу за повітрям становить 2. Знайдіть його молярну масу, масу однієї молекули та відносну густину за воднем.

$$D_{\text{нов}} = \frac{M(\text{газу})}{M(\text{нов})}; \quad M(\text{газу}) = D_{\text{нов}} \cdot M(\text{нов}) = 2 \cdot 29 \text{ г/моль} = 58 \text{ г/моль}$$

$$m_o = \frac{M(\text{газу})}{N_A} = \frac{58 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 9,6 \cdot 10^{-23} \text{ г}$$

$$D_{\text{H}_2} = \frac{M(\text{газу})}{M(\text{H}_2)} = \frac{58 \text{ г/моль}}{2 \text{ г/моль}} = 29$$

2. Вуглеводень, густина якого за повітрям дорівнює 1,448, містить 14,29 % водню. Визначте молекулярну формулу речовини.

Знайдемо молярну масу вуглеводню:

$$D_{\text{нов}} = \frac{M(\text{C}_x\text{H}_y)}{M(\text{нов})}; \quad M(\text{C}_x\text{H}_y) = D_{\text{нов}} \cdot M(\text{нов}) = 1,448 \cdot 29 \text{ г/моль} = 42 \text{ г/моль}$$

$$\omega(\text{H}) = 14,29 \%$$

$$\omega(\text{C}) = 100 - 14,29 = 85,71 \%$$

I спосіб.

$$x = \frac{M(\text{C}_x\text{H}_y) \cdot \omega(\text{C})}{100\% \cdot A_r(\text{C})} = \frac{42 \text{ г/моль} \cdot 85,71\%}{100\% \cdot 12 \text{ г/моль}} = 3$$

$$y = \frac{M(\text{C}_x\text{H}_y) \cdot \omega(\text{H})}{100\% \cdot A_r(\text{H})} = \frac{42 \text{ г/моль} \cdot 14,29\%}{100\% \cdot 1 \text{ г/моль}} = 6$$

Молекулярна формула вуглеводня - C_3H_6 .

II спосіб.

$$x : y = \frac{\omega(\text{C})}{A_r(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{A_r(\text{H})} = \frac{0,8571}{12} : \frac{0,1429}{1} = 0,071425 : 0,1429 = 1 : 2$$

Елементарна формула вуглеводню – CH_2 .

$$M(CH_2) = 14 \text{ г/моль.}$$

$$M((CH_2)_n) = n \cdot M(CH_2)$$

$$n = \frac{M((CH_2)_n)}{M(CH_2)} = \frac{42 \text{ г/моль}}{14 \text{ г/моль}} = 3$$

Молекулярна формула вуглеводня – $(CH_2)_3 - C_3H_6$.

3. Розрахуйте молярну масу газу, 20 г якого займають об'єм 10000 мл за температури $200^\circ C$ і тиску 131кПа ($R = 8,314 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$).

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T;$$

$$M = \frac{m}{P \cdot V} \cdot R \cdot T = \frac{20 \text{ г} \cdot 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 473 \text{ К}}{131000 \text{ Па} \cdot 0,01 \text{ м}^3} = 60 \text{ г/моль}$$

Лекція 2. Будова атомів хімічних елементів.

Експериментальні дані, що свідчать про складність будови атому. Електрон, його заряд і маса. Теорія Резерфорда. Теорія будови атому водню за Н. Бором. Хвильові властивості електрона. Рівняння де Бройля. Хвильова функція.

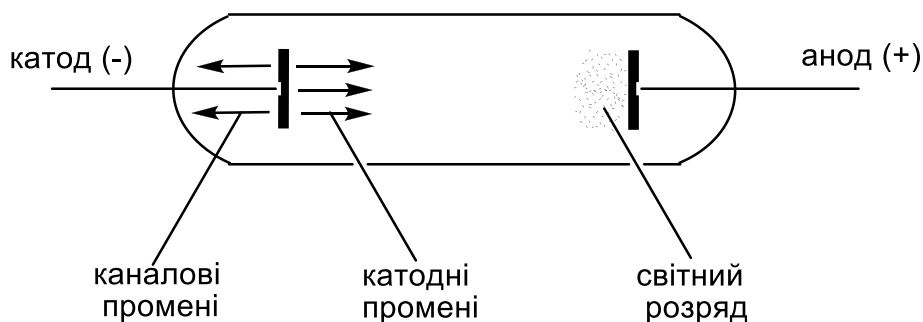
Поняття про електронну густину (електронну хмару). Квантові числа. Їх можливі значення.

Енергетичні рівні та підрівні. Електронна орбіталь. Форма електронних орбіталей для s-, p- та d- електронів. Принцип Паулі. Правило Клечковського. Правило Гунда.

Електронні формули та електронні схеми атомів хімічних елементів.

У 1879 р. Крукс відкрив катодні промені (ідентифіковані як потік електронів).

У 1886 р. Гольдштейн відкрив каналові промені (ідентифіковані як потік іонів з позитивним зарядом, кратним заряду електрона).



До двох електродів, впаяних в скляну трубку з розрідженим газом, прикладають високу напругу (до 10000 В). Це спричинює руйнування молекул газу, що супроводжується утворенням e^- та позитивно заряджених іонів, а також виникненням світного розряду.

Електрони прямують до анода і утворюють катодні промені, а позитивно заряджені іони – до катода і утворюють каналові промені. Дослідження *каналових* променів показало, що вони складаються з важких заряджених частинок, подібних за масою до вихідних атомів, а їх природа залежить від природи газу. *Катодні* промені однакові для всіх газів.

У 1895 р. Рентген відкрив *X-промені* (рентгенівські промені), які виявилися електромагнітним випромінюванням з дуже короткою довжиною хвилі – 10^{-11} м.

Ці відкриття підтверджували, що атоми містять позитивно і негативно заряджені частинки, зв'язані між собою особливими внутрішньоатомними силами.

У 1897 р. Томсон відкрив електрон і за відхиленням пучка катодних променів у електричному та магнітному полях знайшов відношення заряду електрона до його маси. Після визначення у 1909 р. Маллікеном заряду електрона було обчислено масу спокою електрона m_e , що становить $\frac{1}{1836}$ маси атома найлегшого елемента – гідрогену.

$$\bar{e} = 1,601 \cdot 10^{-19} \text{ Кл},$$

$$m_e = 9,108 \cdot 10^{-31} \text{ кг}.$$

У 1896 р. Бекерель відкрив явище природного радіоактивного розпаду і розділив випромінювання, яке супроводжувало цей процес, на три складові:

- ✓ α – промені відхилялися до негативно зарядженого полюса зовнішнього електричного поля, мали невелику проникну здатність (ядра атомів гелію He^{2+});
- ✓ β – промені відхилялися до позитивно зарядженого полюса зовнішнього електричного поля (поток електронів з високою енергією);
- ✓ γ – промені були ідентифіковані як короткохвильове електромагнітне випромінювання.

Модель атома Томсона (кавуноподібна):

атом – згусток позитивно зарядженої матерії, в яку вкраплено негативно заряджені електрони, що компенсують позитивний заряд.

Модель атома Резерфорда (планетарна):

у центрі знаходиться дуже мале за розмірами ядро, а електрони рухаються навколо нього по колових орбітах. Практично вся маса зосереджена в малому об'ємі ядра. Число електронів відповідає зарядові ядра. В цілому атом електронейтрален.

Поняття про спектр.

Будь-яке джерело електромагнітного випромінювання надсилає врізнобіч безліч хвиль різної довжини, які називають **спектром**. Це випромінювання поширюється у просторі зі швидкістю 300000 км/с, має властивості хвиль. Кількісно його характеризують довжиною хвилі λ , частотою ν та амплітудою коливання. Частоту хвильового процесу визначають числом хвиль, які проходять через фіксовану точку впродовж однієї секунди. Вона залежить від довжини хвилі λ та швидкості її поширення c :

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

1900 р. Планк вивчав спектр світла, який випромінювали нагріті тіла. Планк виявив найменшу порцію, яку можна виділити в одному акті випромінювання –

квант енергії (або фотон). Енергія кванта прямо пропорційна частоті випромінювання:

$$E = h\nu$$

h - стала Планка.

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

Під час проходження крізь призму сонячні промені заломлюються, розкладаються (дисперсія світла), і на екрані, поставленому за призмою, утворюється **суцільний спектр**, видима частина якого є кольоровою смугою кольорів веселки. Потрапивши на фотографічну пластину, світло її "засвічує" і спричинює затемнення. Випромінювання розжарених твердих тіл та розігрітих рідин завжди дає суцільний спектр, оскільки складається з електромагнітних хвиль найрізноманітніших частот. Випромінювання розжарених газів та пари складається з хвиль тільки певної довжини, тому замість суцільної смуги на екрані з'являється низка окремих кольорових ліній, розділених темними проміжками. Число та розміщення цих ліній залежать від природи розжареного газу. Такі спектри – **лінійчасті**.

Спектр атомарного водню.

Атоми гідрогену при збудженні електричним розрядом випромінюють спектр, у якому виявлено лінії в різних ділянках:

- ✓ серія Лаймана (УФ-ділянка);
- ✓ серія Бальмера (видима ділянка);
- ✓ серія Пашена (ІЧ-ділянка);
- ✓ серія Бреккета (ІЧ-ділянка);
- ✓ серія Пфунда (ІЧ-ділянка);
- ✓ серія Хампфрі (ІЧ-ділянка).

Бальмер припустив, що частоти спектральних ліній серії пропорційні одному цілому числу, яке змінюється. Положення ліній у спектрі описується **рівнянням Рідберга**:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$\bar{\nu}$ - число, обернене довжині хвилі спектральної лінії в спектрі, має одиницю вимірювання см^{-1} і показує, скільки довжин хвиль вміщується на 1 см;

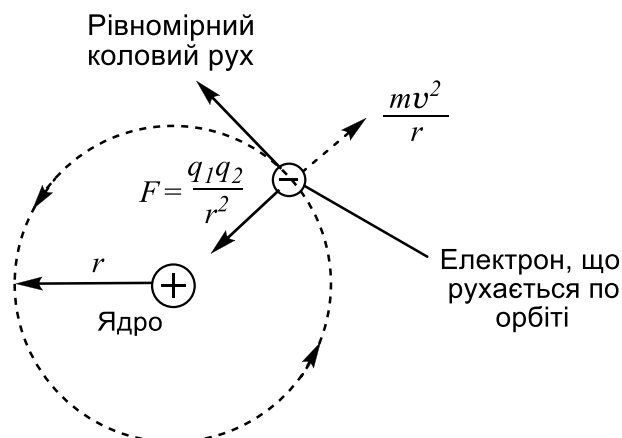
R_H – стала Рідберга, для атома гідрогену $R_H = 109\,677 \text{ см}^{-1}$;

n_1, n_2 – невеликі цілі числа, завжди $n_1 < n_2$.

Постулати Бора.

Згідно з найпростішою моделлю, запропонованою Бором, електрон в атомі гідрогену поглинає або випромінює енергію тільки цілочисловими квантами.

Електрон, який розглядають як матеріальну частинку, рухається навколо ядра по замкненій коловій орбіті. Для того, щоб орбіта була сталою, повинна виконуватись умова: відцентрова сила, обумовлена рухом електрона, повинна бути рівною силі притягання між електроном і ядром.



m – маса спокою електрона;
 v – швидкість руху електрона;
 r – радіус орбіти;
 e – заряд електрона.

$$\text{Відцентрова сила} = \frac{mv^2}{r}$$

$$\text{Сила електростат. притягання} = \frac{e^2}{r^2}$$

Рівняння сталості орбіт:

$$\boxed{\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}}$$

Енергія електрона, який рухається по одній з борівських орбіт:

$$E_{\text{повна}} = E_{\text{кін}} + E_{\text{пот}}$$

$E_{\text{кін}}$ – кінетична енергія;

$E_{\text{пот}}$ – потенційна енергія.

$$E_{\text{кін}} = \frac{mv^2}{2}$$

$$E_{\text{пот}} = -\frac{e^2}{r}$$

$$E_{\text{повна}} = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{r}$$

Виходячи з умов сталості орбіт

$$mv^2 = \frac{e^2}{r}$$

$$E_{\text{повна}} = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}$$

Бор намагався пояснити поведінку атомів в межах простої динамічної моделі. Ця модель пояснювала спектр атома гідрогену у відсутності магнітного поля. У магнітному полі спектр атома гідрогену ускладнюється (ефект Зеемана). Зоммерфельд припустив, що електрон може рухатись не тільки по коловим, але і по еліптичним орбітам.

Перший постулат Бора.

Електрон в атомі може обертатися лише по тих орбітах, на яких коловий момент руху (mvr) є цілим числом, кратним сталій Планка, поділений на 2π :

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

Такі орбіти – **стаціонарні**. Під час руху електрона по стаціонарній орбіті він не випромінює електромагнітної енергії.

$v = n \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{mr}$ підставимо в рівняння сталості орбіт:

$$\frac{m \left(\frac{n \cdot h}{2\pi \cdot mr} \right)^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$

Тоді радіус електронних орбіт в атомі гідрогену:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \cdot me^2}$$

$$r = 0,529 \cdot n^2$$

r виражається в Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$).

Енергія орбіти

$$E_{\text{повна}} = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{2\pi^2 \cdot me^4}{h^2 n^2} = -\frac{k}{n^2}$$

$$k = 13,6 \text{ эВ} / \text{атом} = 1312 \text{ кДж} / \text{моль} .$$

$n = 1$ – основний стан;

$n > 1$ – збуджений стан.

У разі поглинання енергії атомом маленькими порціями (квантами) відбувається стрибкоподібне переміщення електрона по стаціонарних орбітах від ядра атома. Зворотній перебіг супроводжується виділенням енергії.

Умови переміщення електрона з одного квантового рівня на інший визначає **другий постулат Бора:**

Під час стрибкоподібного переходу електрона з більш віддаленого квантового рівня на ближчу до ядра орбіту атом випромінює квант енергії з певною частотою коливань ν :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu$$

Хвильовий характер електрона.

Згідно з теорією Бора електрон розглядали як класичну частинку, і тому її рух описували законами класичної механіки та електродинаміки. У 1924 р. де Бройль запропонував поняття "корпускулярні хвилі" та висловив ідею про хвильову природу електрона.

$$E = h \cdot \nu ;$$

$$E = m \cdot c^2 ;$$

$$h \cdot \nu = m \cdot c^2 ; \quad \nu = \frac{m \cdot c^2}{h} ; \quad \nu = \frac{c}{\lambda} ;$$

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

Для матеріальних частинок, подібних до електрона, які рухаються зі швидкістю ν , цей вираз набуває вигляду:

$$\lambda = \frac{h}{m\nu}$$

Гіпотеза де Бройля має загальний характер, і тому якому завгодно тілу масою m , що рухається зі швидкістю ν , має відповідати матеріальна хвиля. Довжина хвилі для макротіл, скажімо, тенісного м'яча, є настільки малою, що її неможливо виміряти за допомогою приладів. Для електронів же маса m є набагато порядків меншою, тому величини λ набувають вимірних значень.

При розсіянні електронів кристалами спостерігається дифракція, подібна до дифракції рентгенівських променів. Це підтвердило припущення де Бройля про те, що електрону притаманні хвильові властивості: довжина хвилі, частота, фаза та здатність до інтерференції. Це припущення йде всупереч теорії Томсона про те, що електрон є частинкою з певною масою, енергією та моментом кількості руху.

Принцип додатковості Бора: електрон не може одночасно мати хвильові та корпускулярні властивості. Але для описання реальної поведінки електрона необхідно враховувати всі ці властивості, які взаємно доповнюють одне одного.

Відмінність у поведінці частинок мікросвіту та макротіл полягає в тому, що всі макротіла мають певне місце локалізації, тоді як стосовно мікрочастинок з їх двоїстою природою важко говорити про точну локалізацію. Хвиля як єдине ціле розподілена в просторі, і тому її положення неможливо точно визначити.

Принцип невизначеності Гейзенберга (обмеження точності, з якою можна визначити положення Δx та імпульс Δp будь-якої мікрочастинки):

$$\boxed{(\Delta p_x)(\Delta x) \geq \frac{h}{4\pi}}$$

(Δp_x) – невизначеність у величині імпульсу;

(Δx) – невизначеність у положенні частинки у просторі.

Таким чином, чим точніше виміряти імпульс, тим менш точно можна встановити положення в просторі.

Відповідно принципу невизначеності, електрон не можна уявляти як частинку, яка рухається від точки до точки, з певним імпульсом в кожній точці простору. Має сенс говорити тільки про деяку ймовірність перебування електрона у фіксованій точці простору. Не можна здійснити одночасне вимірювання з високою точністю таких фізичних величин, що дають можливість установити, є електрон матеріальною частинкою чи хвилею.

Рівняння Шредінгера (описує хвильовий рух електрона в атомі).

$$\boxed{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0}$$

ψ – хвильова функція;

x, y, z – координати;

m – маса електрона;

h – стала Планка;

E – повна енергія електрона;

U – потенційна енергія електрона.

Змінна величина ψ – **хвильова функція**. Вона є функцією координат, за якою можна знайти ймовірність. Вона пов'язана з амплітудою коливального руху електрона і може набувати як додатних, так і від'ємних значень, тоді як ймовірність завжди виражається додатним числом. Для розрахунків ймовірності знаходження електрона в певному місці використовують ψ^2 . Фізичний зміст ψ^2 : добуток $\psi^2 dV$ відповідає ймовірності перебування частинки в певному об'ємі dV і має назву (для електрона) **електронної густини**.

Хвильова функція має бути:

- ✓ скінченною (не перетворюватись на ∞);
- ✓ безперервною;
- ✓ однозначною;
- ✓ перетворюватись на 0 у разі нескінченного віддалення електрона від ядра.

Повне квантово-механічне розв'язання задачі про електронну будову атома H дає ряд хвильових функцій і відповідних їм енергій.

Стаціонарному стану електрона відповідає тільки одна дозволена комбінація трьох **квантових чисел** (цілочислові величини, за допомогою яких можна знайти кожен з виділених для розв'язання хвильових функцій) n, l, m . Кожній такій комбінації відповідає один із розв'язків хвильового рівняння Шредінгера, який і називають **хвильовою функцією, орбіталлю** або **електронною хмарою**.

Орбіталь цілком визначена, якщо для неї відомі значення квантових чисел n, l, m , цей набір є "адресою" електрона в атомі.

Квантові числа.

n – **головне квантове число**.

Визначає енергетичний рівень та загальний запас енергії електрона в атомі.

$$n = 1 \dots + \infty$$

Найменше значення енергії рівня відповідає найменшому n , зі збільшенням n енергія рівнів збільшується. Якщо $n = \infty$, електрон не зв'язаний з атомом, і йому, як вільній частинці, можна приписати будь-яке значення кінетичної енергії.

l – **орбітальне квантове число**.

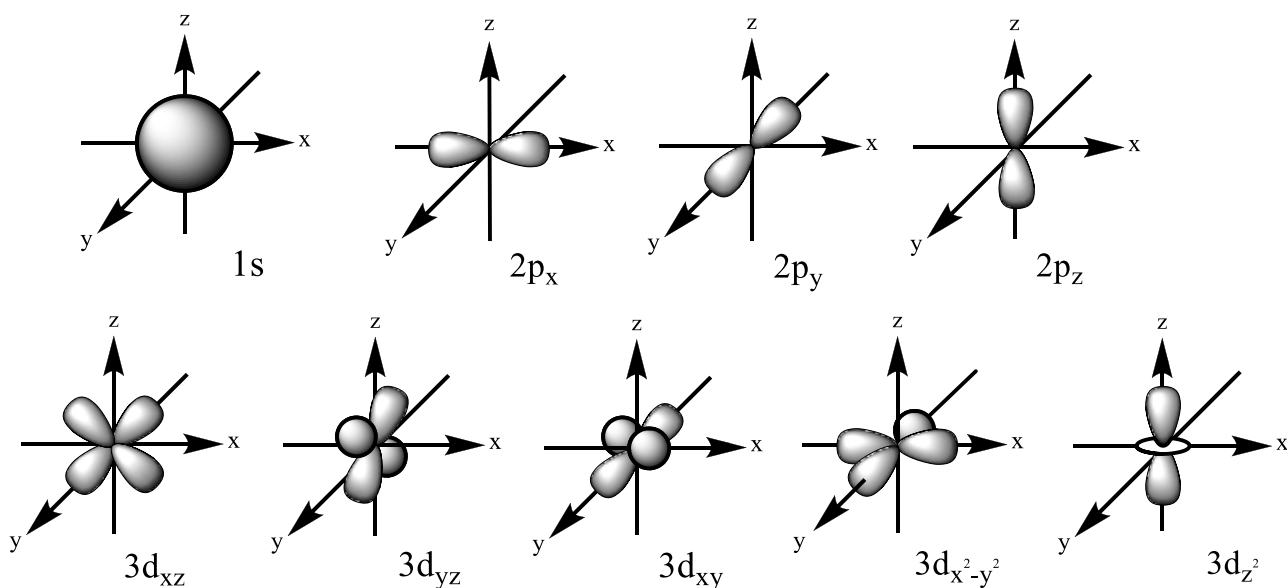
Визначає форму орбіталей.

$$l = 0 \dots n - 1$$

Орбітальне квантове число l	0	1	2	3
Позначення енергетичного підрівня	s	p	d	f

Межі зміни орбітального квантового числа:

n	l	Число значень l	Позначення енергетичних підрівнів
1	0	1	s
2	0, 1	2	s, p
3	0, 1, 2	3	s, p, d
4	0, 1, 2, 3	4	s, p, d, f



Форми і просторова орієнтація s -, p - і d -орбіталей.

За заданим значенням числа l за рівнянням Шредінгера можна обчислити кутовий момент електрона. Найменшим є значення кутового моменту для $l = 0$, в міру збільшення l кутовий момент електрона зростає. Для орбіталей з $l > 0$ існує $(2l + 1)$ варіантів, якими орбіталь певної форми може бути орієнтована у просторі. За відсутності магнітного поля всі орієнтації вироджені, тобто однакові за енергією. Накладання магнітного поля усуває виродження орбіталей однакової форми. В цьому випадку значення кутового моменту будуть несхожими вздовж різних осей, що відповідає різній орієнтації однакових за формою орбіталей у просторі.

m – **магнітне квантове число**.

Пов'язане з просторовою орієнтацією електронних орбіталей атома.

$$m = -l \dots 0 \dots l$$

Кожному значенню магнітного квантового числа m відповідає один енергетичний стан або одна електронна орбіталь з визначеною просторовою орієнтацією. Всі орбіталі одного підрівня в ізольованому атомі мають однакову енергію.

Межі зміни магнітного квантового числа:

Позначення підрівнів	l	m	Число орбіталей $2l + 1$	Схематичне позначення
s	0	0	1	□
p	1	-1, 0, 1	3	□□□
d	2	-2, -1, 0, 1, 2	5	□□□□□
f	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	□□□□□□□

m_s – спінове квантове число.

Для описання атомної орбіталі, тобто простору, в якому може знаходитись електрон в атомі, необхідно мати три квантових числа n, l, m . Для того, щоб повністю описати систему "електрон в атомі", потрібно ввести спінове квантове число m_s , оскільки електрон має власний магнітний момент, який квантується в напрямку паралельно чи протилежно застосованому магнітному полю.

$$\mu = 2,00 \sqrt{S(S+1)}$$

$$S = \sum m_s .$$

μ вимірюється в магнетонах Бора $\mu_B = \frac{e \cdot h}{4\pi \cdot m \cdot c} = 0,0927 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$

чи в дебаях $1 \text{ Дебай} (D) = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Атоми, які мають тільки спарені електрони ($S = 0$), виштовхуються з магнітного поля (діамагнітні). Атоми, які мають неспарені електрони ($S \neq 0$), втягуються в магнітне поле (парамагнітні).

Спін виявляється в існуванні у електрона власного моменту імпульсу і спорідненого з ним магнітного моменту. Дуже спрощено спін передають як обертання електрона навколо власної осі. Дослідженнями встановлено, що проекція власного моменту імпульсу електрона може мати тільки два значення: $+\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ і $-\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ залежно від того, збігається напрямок власного обертання електрона з напрямком його руху навколо ядра чи протилежний.

$$m_s = +\frac{1}{2} \uparrow; \quad m_s = -\frac{1}{2} \downarrow.$$

Багатоелектронні атоми.

Рівняння Шредінгера має точне розв'язання тільки для атома гідрогену.

Для багатоелектронних атомів використовують різноманітні методи наближень. Один з таких методів – метод Хартрі – Фока (метод самоузгодженого поля): обираються будь-які прийнятні значення хвильових функцій для кожного електрона в атомі, за виключенням одного, в розрахунку ефекту взаємодії ядра та всіх електронів, що залишились, з обраним електроном і в розрахунку так званої хвильової функції цього електрона. Потім обирають другий електрон (розрахунок проводять з урахуванням поліпшеної хвильової функції першого електрона) та розраховують поліпшену хвильову функцію для нього і далі до тих пір, поки не отримують поліпшені функції для усіх електронів в атомі. Потім весь цикл розрахунків повторюють, виходячи з поліпшених значень хвильових функцій, і отримують подальше поліпшення. Такі розрахунки повторюють доти, доки

поліпшення не припиниться, тобто хвильові функції усіх електронів не стануть самоузгодженими.

У багатоелектронних атомах електрон взаємодіє не лише з ядром, а й з іншими електронами цього атома, відштовхуючись від них.

Багатоелектронні атоми можна уявити як системи, в яких у полі позитивно зарядженого ядра шарами розміщуються електрони, створюючи складні енергетичні рівні, побудовані з підрівнів. Стан електронів у багатоелектронних атомах відповідає **принципу заборони Паулі**:

|| в атомі не може бути двох електронів, у яких усі чотири квантові числа були б однакові.

Фізичний зміст цього принципу полягає в тому, що в одному й тому самому місці простору два електрони одночасно розміщуватися не можуть. Два електрони можуть займати одну орбіталь лише за умови, що вони мають протилежно спрямовані спіни. Кожна орбіталь незалежно від того, де вона розміщена, може мати максимум два електрони. Два електрони, які перебувають на одній орбіталі, наз. *спареними*.

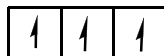
Правило Хунда:

|| на підрівнях електрони розміщуються так, щоб сума їхніх спінових квантових чисел була максимальною.

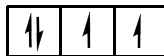
Це пов'язане із взаємним відштовхуванням електронів, розміщених на підрівні. Електрони на вироджених орбіталах підрівня мають розміщуватись так, щоб взаємодіяти між собою з найменшою енергією, а це досягається за умови, що вони не спарюються. Утворення електронних пар енергетично невигідне і потребує затрат енергії, тому на схемі в усіх комірках підрівня, що заповнюється, спочатку розміщуються по одному електрону, а вже далі вони починають спарюватися.

Наприклад,

три електрони на p – підрівні:



чотири електрони на p – підрівні:



У багатоелектронних атомах електрони розміщуються в навколо ядерному просторі в послідовності поступового підвищення енергії. Енергія підрівнів зростає в міру збільшення головного квантового числа n та орбітального квантового числа l .

Правила Клєчковського.

Перше правило:

Електрони заповнюють орбіталі в порядку зростання суми $n + l$, в першу чергу заповнюється підрівень з меншою сумою $n + l$.

Друге правило:

У разі однакових значень сумм $n + l$ заповнення орбіталей електронами відбувається в міру збільшення значень головного квантового числа n .

$$\begin{array}{cccccccccccccccc}
 1s & 2s & 2p & 3s & 3p & 4s & 3d & 4p & 5s & 4d & 5p & 6s & 4f & 5d & 6p & 7s \\
 n+l & (1+0) & (2+0) & (2+1)(3+0) & (3+1)(4+0) & (3+2)(4+1)(5+0) & (4+2)(5+1)(6+0) & (4+3)(5+2)(6+1)(7+0) \\
 & \underbrace{1} & \underbrace{2} & \underbrace{3} & \underbrace{4} & \underbrace{5} & \underbrace{6} & \underbrace{7}
 \end{array}$$

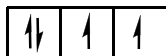
Приклади завдань.

1. Поясніть, чи існують підрівні:

$1d$ $n = 1; l = 2$. $n < l$, що не відповідає умові існування підрівня $n > l$, отже $1d$ – підрівень не існує.

$5p$ $n = 5; l = 1$. $n > l$, що відповідає умові існування підрівня $n > l$, отже $5p$ – підрівень існує.

2. Яким набором квантових чисел характеризується кожна орбіталь та кожний електрон $5p^4$ підрівня.

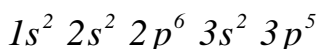


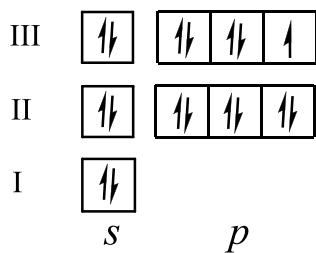
№ орбіталі	n	l	m
1.	4	1	-1
2.	4	1	0
3.	4	1	1

№ електрона	n	l	m	m_s
1.	4	1	-1	+1/2
2.	4	1	-1	-1/2
3.	4	1	0	+1/2
4.	4	1	1	+1/2

3. Наведіть електронні формули та схеми для атомів елементів, що мають порядкові номери 17, 27, 75.

№ 17.

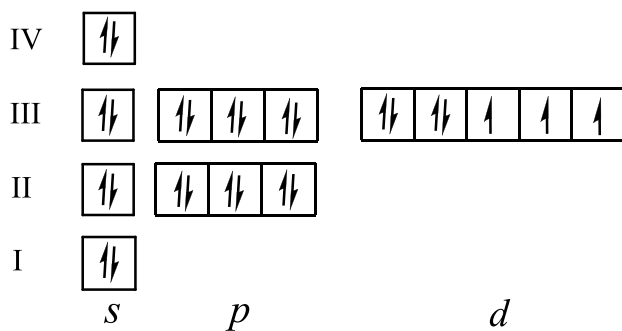




№ 27.

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ (за правилами Клечковського).

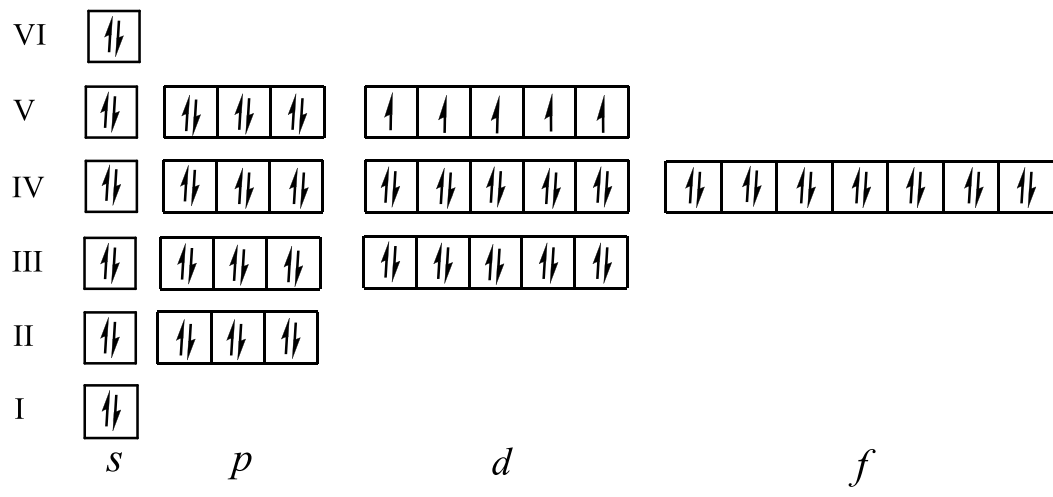
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ (електронна формула)



№ 75.

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^5$ (за правилами Клечковського).

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^5 6s^2$ (електронна формула).



Лекція 3.

Періодичний закон. Закономірності зміни хімічних властивостей.

Періодичний закон як він був сформульований Д. І. Менделєєвим. Періодична система як відображення періодичного закону. Структура періодичної системи: періоди, групи, підгрупи. Номер групи і валентність елемента.

Зміна властивостей елементів у періоді, в групі. Місце елемента у періодичній системі – його найважливіша характеристика. Передбачення невідомих елементів за допомогою періодичного закону.

Закон Мозлі. Сучасне формулювання періодичного закону. Періодична система і її зв'язок з будовою атома. Заповнення електронами підрівнів у кожному періоді.

s-, p-, d-, f-елементи. Число елементів у періоді. Елементи головних і побічних підгруп. "Проскок" електрона. f-елементи, особливості їх електронної будови і положення в періодичній системі.

Енергія іонізації, енергія спорідненості до електрона, їх залежність від заряду ядра, радіуса і електронної будови атома. Закономірність зміни енергії іонізації та енергії спорідненості до електрона у елементів в періодах і групах. Електронегативність. Значення електронегативності для характеристики хімічних властивостей елементів.

У 1869 р. Менделєєв розмістив 64 хімічних елемента у порядку зростання їх атомних мас та виявив періодичність повторення їх властивостей.

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

Менделєєв не зміг пояснити справжньої причини установленної періодичності, під час розміщення Co та Ni, Te та I віддав перевагу характеру зміни хімічних властивостей.

У 1913 р. Мозлі під час дослідження рентгенівського випромінювання простих речовин виявив, що частота (ν) цих променів більшою мірою пов'язана з порядковими номерами елементів, ніж з їхніми відносними атомними масами.

Рентгенівське випромінювання виникає, коли хімічний елемент у вигляді простої твердої речовини бомбардується пучком електронів з високою енергією. Цей електронний потік вибиває і несе за собою електрони з внутрішніх оболонок багатоелектронних атомів. На звільнені місця відразу переміщуються електрони з вищих етичних рівнів, випромінюючи енергію. Це випромінювання залежить від природи елемента і називається *характеристичним*.

Закон Мозлі.

Корені квадратні із обернених значень довжин хвиль характеристичного рентгенівського випромінювання перебувають у лінійній залежності від порядкових номерів елементів.

$$\sqrt{\frac{I}{\lambda}} = a(Z - b)$$

λ – довжина хвилі;

Z – порядковий номер елемента;

a, b – сталі величини для однотипних ліній рентгенівських спектрів атомів різних елементів.

Енергія квантів рентгенівського випромінювання має електростатично залежати від відстані між ядром і відповідним енергетичним рівнем та від заряду ядра. Коли електрони повертаються з більш віддалених на один і той самий енергетичний рівень, то довжина хвилі відповідної спектральної лінії має залежати тільки від заряду ядра, оскільки відстань від ядра до відповідного енергетичного рівня змінюється дуже мало (Н. Бор).

Більшому заряду ядра відповідає більша енергія кванта, що випромінюється, або менша довжина хвилі.

Порядковому номеру елемента в періодичній системі відповідає позитивний заряд ядра атома цього елемента.

Сучасне формулювання періодичного закону:

властивості елементів, а також форми та властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від зарядів ядер їхніх атомів.

Характер заповнення електронами енергетичних рівнів у атомах елементів взаємозв'язаний з положенням елементів у ПС.

Структура ПС.

Періоди – горизонтальні ряди елементів, розміщених у порядку поступового зростання зарядів атомних ядер.

У межах періодів властивості елементів змінюються від типових металів до типових неметалів. Закінчується кожний період інертним газом.

Усі періоди, за винятком I (2 елементи), парні, тобто поарно вміщують однакове число елементів.

II та III – 8 елементів;

IV та V – 18 елементів;

VI – 32 елемента;

VII – не закінчений.

Періоди розміщені один під одним так, що хімічні елементи з подібними властивостями виявляються згрупованими.

Групи – вертикальні ряди елементів. Групи містять підгрупи: головну (А) та побічну (В).

До **головної підгрупи** входять елементи, розміщені під елементами II та III періодів (типових елементів).

Елементи, зміщені відносно елементів головної підгрупи, становлять **побічну підгрупу**.

Побічна підгрупа VIII групи складається з трьох елементів – триад.

Ускладненою є побічна підгрупа III групи VI та VII періодів. Її винесено під таблицю. Ці елементи – лантаніди та актиноіди.

У межах елементів, які складають період, відбувається поступова забудова електронами зовнішнього, а часто і передостаннього підрівнів. Підрівні, що заповнюються, називають **валентними**. Електрони та орбіталі цих підрівнів беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Число таких електронів збільшується на одиницю в разі переходу від попереднього елемента до наступного, отже змінюється хімічна поведінка атомів елементів.

Номер періоду, в якому знаходиться елемент, збігається з найбільшим значенням головного квантового числа.

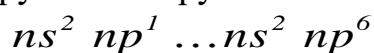
Кожен період починається забудовою s - підрівня, а закінчується формуванням p – підрівня. В IV періоді з'являється d - підрівень, в VI та VII періодах - f підрівень.

s – **елементів** (у яких забудовується s – підрівень) у кожному періоді по 2. Вони утворюють головні підгрупи 1 та 2 груп.



Ці елементи – типові метали (крім H, He).

p – **елементів** (у яких s – підрівень вже сформований і поступово забудовується p – підрівень) у кожному періоді по 6. Вони утворюють головні підгрупи 3 - 8 груп.



Властивості цих елементів змінюються від металічних до типово неметалічних.

d - **елементів** (у атомах яких заповнюється $(n-1)d$ – підрівень) – по 10. Вони утворюють побічні підгрупи елементів усіх груп.



Всі вони є металами (наз. перехідні метали).

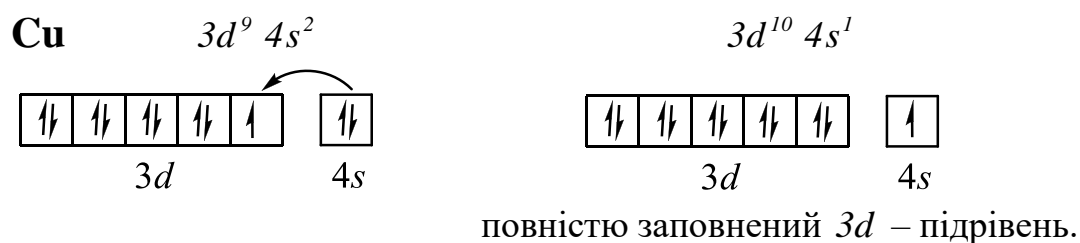
f - **елементів** (у атомах яких заповнюється $(n-2)f$ – підрівень) – по 14. Вони утворюють побічні підгрупи III групи елементів VI та VII періодів.



Всі вони є металами.

"Проскок" електрона.

Оскільки найбільш стійкими є конфігурації з наполовину або повністю заповненими підрівнями, для деяких елементів спостерігається "проскок" електрона.



Отже, загальна електронна конфігурація елементів, у яких спостерігається "проскок" електрона:



Визначення, виходячи з будови електронних оболонок атомів, у якому періоді, групі, підгрупі знаходиться елемент:

- ✓ номер періоду – найбільше значення головного квантового числа n_{max} ;
- ✓ номер групи – сума валентних електронів;
- ✓ підгрупа – $\underbrace{ns; np}_{голова} \quad \underbrace{(n-1)d ns; (n-2)f ns}_{побічна}$

$\boxed{\Sigma(n-1)d^n ns^2 = 8, 9, 10}$ – елемент знаходиться в 8 групі побічній підгрупі.

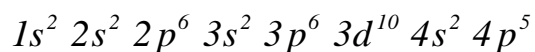
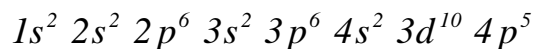
$\boxed{\Sigma(n-1)d^9 ns^2 = 11}$ – елемент знаходиться в 1 групі побічній підгрупі.

$\boxed{\Sigma(n-1)d^{10} ns^2 = 12}$ – елемент знаходиться в 2 групі побічній підгрупі.

Приклади завдань.

1. Наведіть електронні формули атомів елементів, що мають порядкові номери 35, 46, 59, 80. Знайдіть валентні електрони, поясніть, виходячи з будови електронних оболонок атомів, у якому періоді, групі, підгрупі знаходиться елемент.

№35.



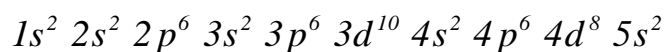
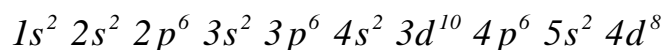
$n_{max} = 4$, отже елемент знаходиться у IV періоді;

p – елемент (заповнюється p – підрівень) – в головній підгрупі;

\sum валентних електронів ($4s^2 4p^5$) = 7 – в 7 групі.

Отже елемент знаходиться в IV періоді, 7 групі, головній підгрупі.

№46.



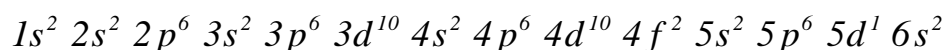
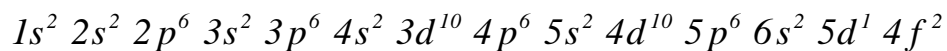
$n_{max} = 5$, отже елемент знаходиться у V періоді;

d – елемент (заповнюється d – підрівень) – в побічній підгрупі;

\sum валентних електронів ($4d^8 5s^2$) = 10 – в 8 групі.

Отже елемент знаходиться в V періоді, 8 групі, побічній підгрупі.

№59.



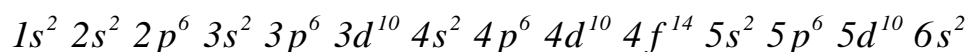
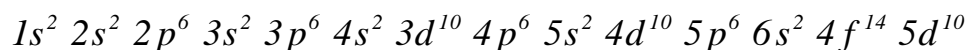
$n_{max} = 6$, отже елемент знаходиться у VI періоді;

f – елемент (заповнюється f – підрівень) – в побічній підгрупі;

f – елементи – 3 група.

Отже елемент знаходиться в VI періоді, 3 групі, побічній підгрупі.

№80.



$n_{max} = 6$, отже елемент знаходиться у VI періоді;

d – елемент (заповнюється d – підрівень) – в побічній підгрупі;

\sum валентних електронів ($5d^{10} 6s^2$) = 12 – в 2 групі.

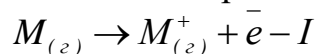
Отже елемент знаходиться в VI періоді, 2 групі, побічній підгрупі.

Періодичний характер зміни мають ті властивості, які залежать від будови валентних електронних підрівнів атомів. Це – хімічні властивості, розміри атомів, атомні об'єми, енергетичні характеристики (енергія іонізації, спорідненість до електрону, ін.).

Неперіодично змінюються властивості, які залежать від значення заряду ядра – атомні маси, довжини хвиль окремих ліній рентгенівського спектра, ізотопний склад.

Енергія іонізації (I).

Коли атом перетворюється на позитивно заряджений іон, то відбувається його іонізація. Ця перебудова завжди пов'язана із затратаю енергії.



Енергія іонізації – енергія, яку потрібно затратити, щоб від ізолюваного (що перебуває у газоподібному стані) атома чи іона відщепити електрон.

Здатним до відщеплення є електрон, який найслабше зв'язаний з ядром. Його енергію визначають за формулою:

$$E = \frac{eZ_{ef}}{r}$$

e – заряд електрона;

r – радіус атома;

Z_{ef} – ефективний заряд ядра (під час його розрахунку враховують екрануючу дію інших електронів атома на той, що відщеплюється).

Енергія іонізації залежить від ефективного заряду ядра, радіусу атома, екрануючої дії електронів:

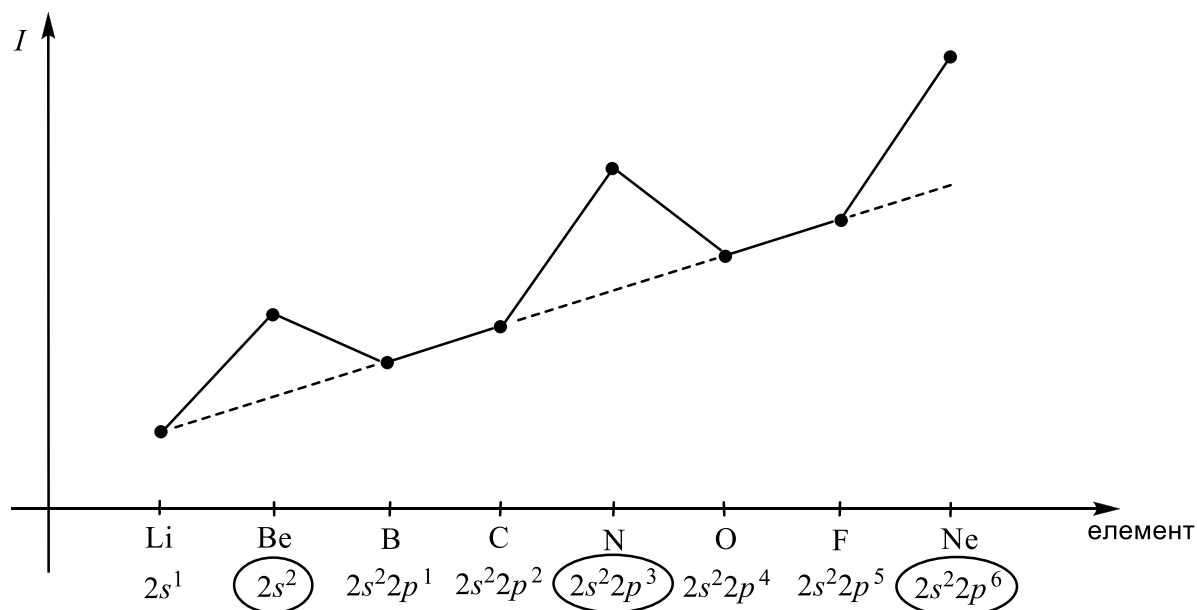
- Z збільшується (більша взаємодія електрона з ядром), I збільшується;
- R_{am} збільшується (менша взаємодія e^{-} з ядром), I зменшується;
- характер підрівнів (чим міцніше електрон на підрівні сполучений з ядром, тим важче його відщепити), s – електрон відщепити важче, ніж p – електрон, p – електрон відщепити важче, ніж d – електрон.
- ефект екранування (I зменшується в міру збільшення числа екрануючих електронів);
- характер забудови електронами підрівнів: ns^2, np^3, nr^6 відрізняються підвищеною стійкістю.

Наприклад, зміна енергії іонізації атомів елементів II періоду:

$Z \uparrow, I \uparrow;$

$R_{am} \downarrow, I \uparrow;$

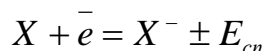
екрануюча дія електронів – однакова.



Енергія іонізації змінюється періодично. В межах періоду I зростає зліва направо, в головних підгрупах зменшується зверху вниз.

Спорідненість до електрона (E_{cn}).

Спорідненість до електрона – енергія, яка виділяється чи поглинається внаслідок приєднання електрона до ізолюваного атома (який перебуває у газоподібному стані).



Спорідненість до електрона залежить від ефективного заряду ядра, радіусу атома:

- Z збільшується (більша взаємодія електрона з ядром), E_{cn} збільшується;
- R_{am} збільшується (менша взаємодія електрона з ядром), E_{cn} зменшується;
- характер будови електронами підрівнів: ns^2, np^3, np^6 відрізняються підвищеною стійкістю.

Спорідненість до електрона змінюється періодично. В межах періоду E_{cn} зростає зліва направо, в головних підгрупах зменшується зверху вниз.

I та E_{cn} певною мірою характеризують здатність елементів взаємодіяти між собою. Коли один елемент має низьку енергію іонізації, а інший – велику спорідненість до електрона, вони легко взаємодіють з утворенням стійких сполук.

Електронегативність.

Електронегативність є узагальненою емпіричною характеристикою хімічних властивостей елементів.

|| Електронегативність – відносна здатність атомів елемента притягати до себе електрони у будь-якому оточенні.

Лекція 4. Хімічний зв'язок. Властивості молекул. Міжмолекулярна взаємодія.

Валентні електрони і валентність елементів в основному і збудженому станах.

Ковалентний зв'язок. Основні його характеристики: довжина зв'язку і енергія зв'язку. Метод валентних зв'язків (МВЗ). Насиченість і напрямленість ковалентного зв'язку. Валентні кути в ковалентних молекулах. Гібридизація атомних орбіталей, види гібридизації. σ - і π -зв'язок. Полярний і неполярний ковалентний зв'язок.

Залежно від характеру хімічного зв'язку розпізнають

- ✓ ковалентний;
- ✓ іонний;
- ✓ металічний.

Характеристики хімічного зв'язку.

Довжина зв'язку (l) – відстань між ядрами атомів, які утворюють хімічний зв'язок.

Довжина зв'язку залежить:

- ✓ від розмірів сполучених частинок (збільшується в міру їх збільшення);
- ✓ від способу сполучення (зменшується зі збільшенням кратності зв'язку).

Утворення зв'язку пов'язане зі зменшенням потенціальної енергії системи. Щоб зв'язок розірвати, треба затратити енергію.

Енергія зв'язку (E_{cn}) – мінімальна енергія, яку необхідно затратити для розривання хімічних в 1 моль речовини. Щоб отримати ізольовані атоми.

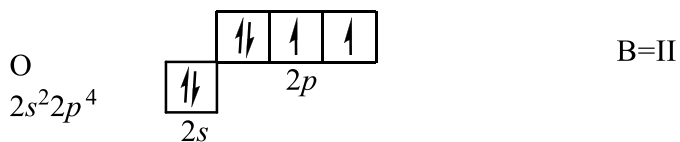
Енергія зв'язку залежить:

- ✓ від довжини зв'язку (зменшується зі збільшенням l);
- ✓ від кратності зв'язку (збільшується зі збільшенням K_{ze}).

Валентність – здатність атомів одного елемента сполучатися з певним числом атомів інших елементів під час утворення хімічних зв'язків.

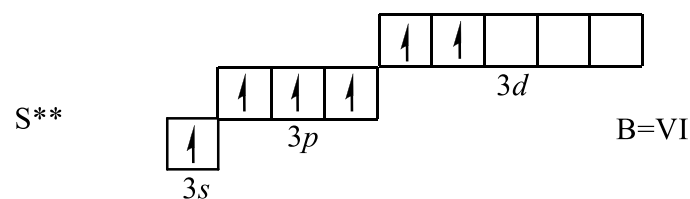
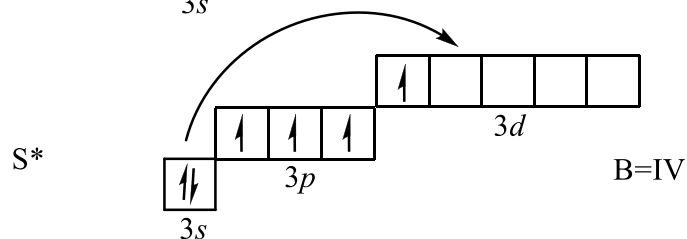
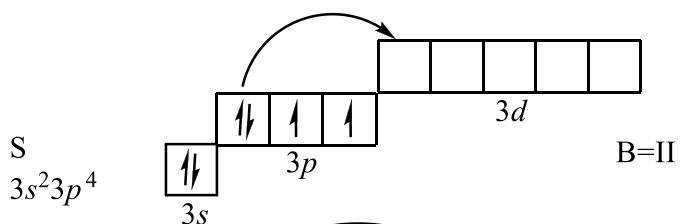
Валентність – міра здатності атомів елементів до утворення хімічних зв'язків, визначається кількістю неспарених електронів атома у нормальному або збудженому стані.

Наприклад:



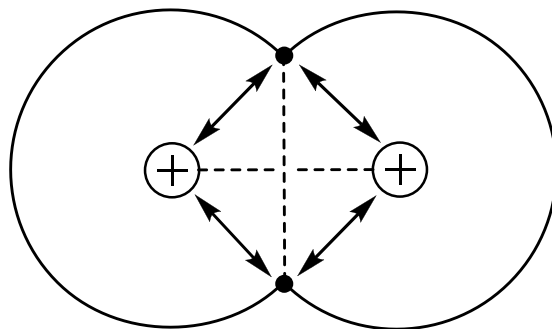
У атома кисню два неспарених електронів, отже валентність дорівнює II.

У атома сульфуру існує $3d$ – підрівень, отже можливі збуджені стани. Сульфур має валентності II, IV, VI.



Ковалентний зв'язок.

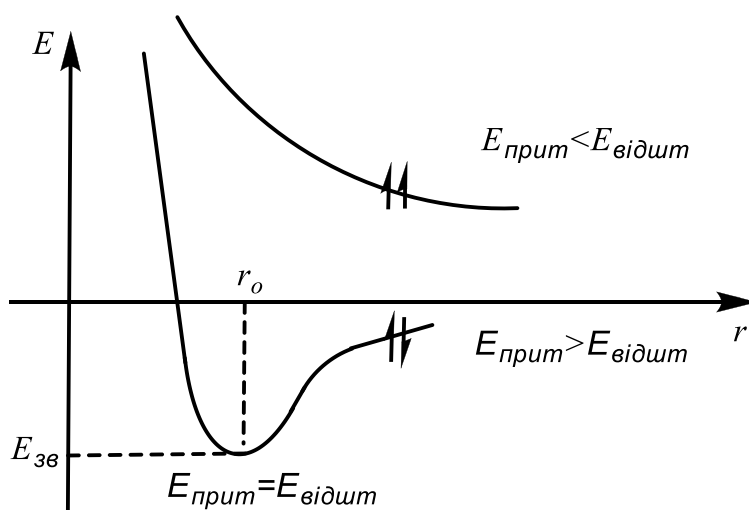
У разі утворення ковалентного зв'язку між атомами з'являються спільні електронні пари з електронів, які раніше належали окремим атомам. Ці спільні електронні пари сполучених атомів певною мірою належать кожному з них. Потенціальна енергія системи атомів, що взаємодіють, у цьому разі зменшується.



Сили притягання (\leftrightarrow) і відштовхування ($---$), які діють в молекулі водню.

Між ядрами, електронами і сусідніми ядрами та електронами існують різні взаємодії.

У разі, коли напрямки орієнтації спінів збігаються (спіни паралельні), зближення атомів супроводжується зростанням енергії – хімічний зв'язок не виникає. У разі протилежно спрямованих спінів зближення атомів до відстані r_0 супроводжується зменшенням енергії; за $r = r_0$ система має найменшу потенціальну енергію і перебуває в найстійкішому стані. Подальше зближення атомів спричинює різке зростання енергії системи.



При утворенні хімічного зв'язку відбувається взаємопроникнення (перекривання) електронних хмар. Внаслідок цього густина негативного електричного заряду у між'ядерному просторі зростає. Ядра атомів притягуються до області перекривання орбіталей.

Такий зв'язок називається ковалентним. Він є двоелектронним та двох центровим.

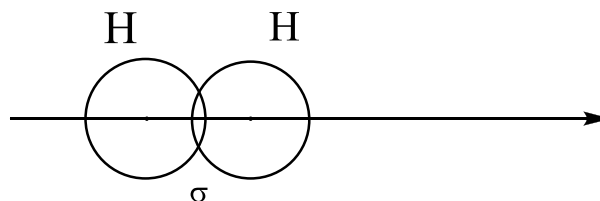
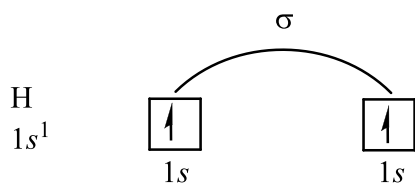
Метод валентних зв'язків.

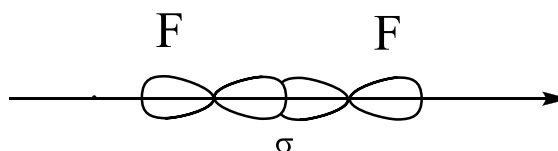
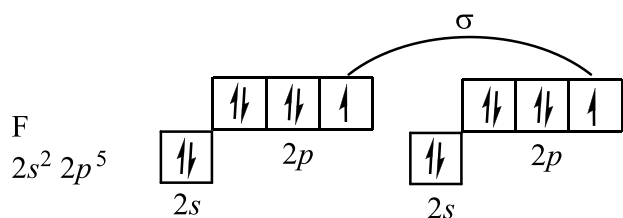
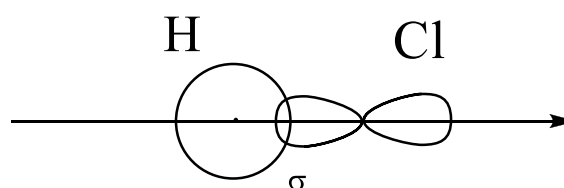
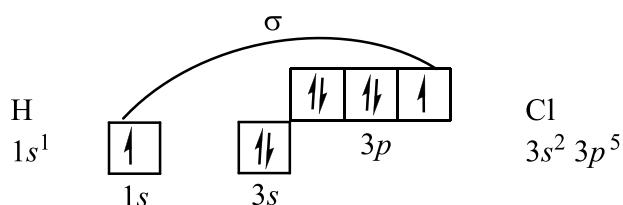
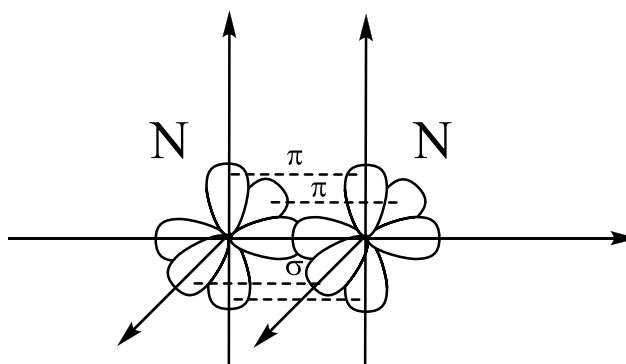
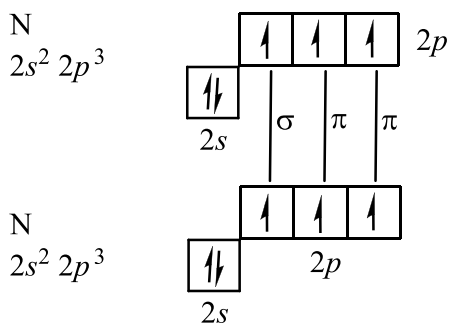
Основні положення:

- ✓ ковалентний хімічний зв'язок утворюється двома електронами з протилежно спрямованими спінами; при цьому спільна електронна пара, що виникає, належить обом атомам; зв'язок є двоцентровим;
- ✓ ковалентний зв'язок тим міцніший, чим більшою мірою перекриваються електронні хмари взаємодіючих атомів, тому ковалентний зв'язок утворюється в тому напрямку, де це перекривання максимальне.

H_2

$H-\overset{\sigma}{-}H$



F_2 $F \overset{\sigma}{-} F$  HCl $H \overset{\sigma}{-} Cl$  N_2 $N \overset{\pi}{\equiv} N$ 

Коли перекривання атомних орбіталей відбувається вздовж ліній, що сполучають ядра атомів, утворюється σ – зв’язок.

У разі утворення кратних (подвійних чи потрійних) зв’язків крім σ – зв’язку виникає π – зв’язок – перпендикулярно ліній, що сполучають ядра атомів.

π – зв’язок може виникати лише після утворення σ – зв’язку, тобто σ – зв’язок утворюється першочергово.

Напрявленість ковалентного зв'язку.

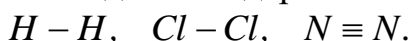
Зв'язок утворюється у напрямку одноелектронної орбіталі, оскільки саме там може виникнути найбільше перекривання орбіталей.

Насиченість ковалентного зв'язку.

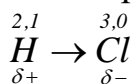
Число зв'язків, що може утворювати певний атом, за механізмом спарювання електронів відповідає наявному числу його одноелектронних орбіталей у нормальному чи збудженому станах.

Наприклад, якщо атом S в нормальному стані має дві одноелектронних орбіталі, він утворює два зв'язки.

Неполярний ковалентний зв'язок утворюється між атомами з однаковою електронегативністю ($\Delta E_H = 0$). Спільні електронні пари локалізуються симетрично відносно ядер.



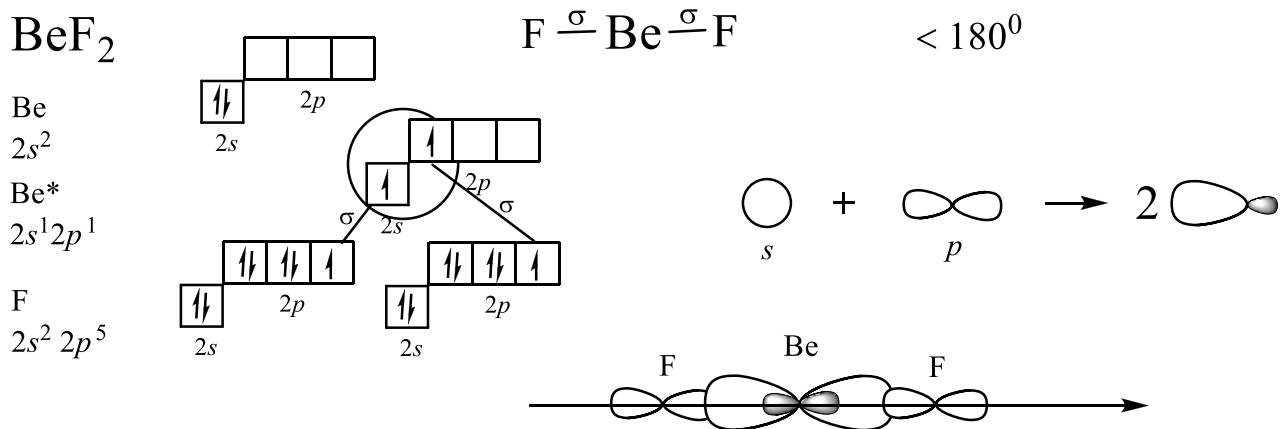
Полярний ковалентний зв'язок утворюється між атомами з різною електронегативністю. ($0 < \Delta E_H < 1,9$). Спільна електронна пара зміщується до більш електронегативного атома. На ньому виникає негативний заряд.



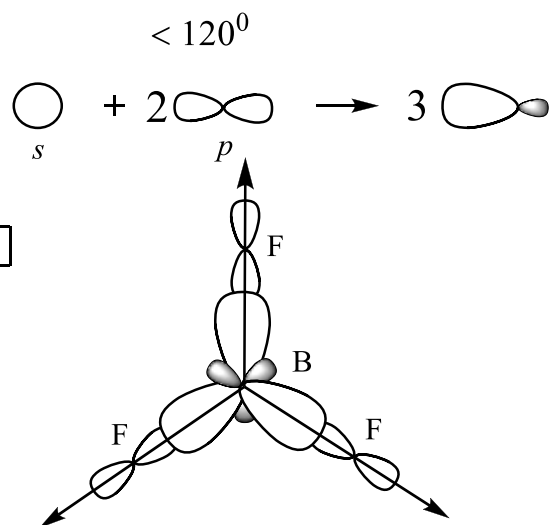
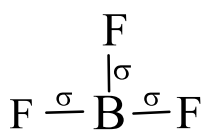
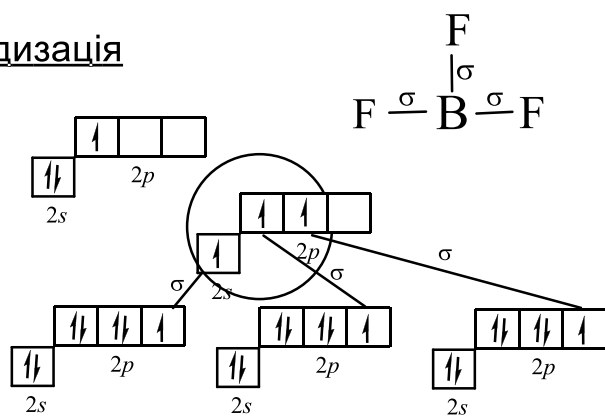
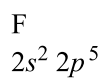
Теорія Слетера і Полінга: електронні орбіталі центрального атома, які спочатку відрізнялися між собою за енергією, а отже, за формою та просторовим розміщенням до збудження, можуть перетворитися на таке саме число енергетично рівноцінних орбіталей після збудження. Такі орбіталі називаються гібридизовані.

Гібридизація полягає у виникненні енергетично рівноцінних орбіталей у разі утворення хімічного зв'язку з початково нееквівалентних атомних орбіталей.

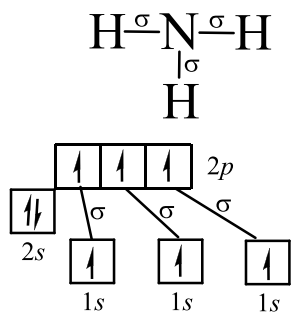
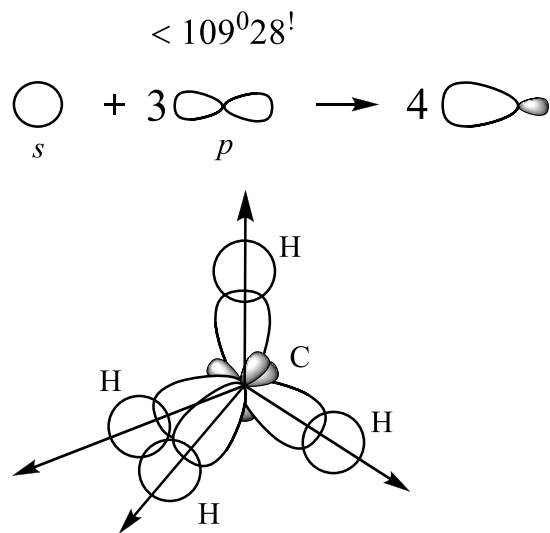
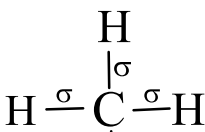
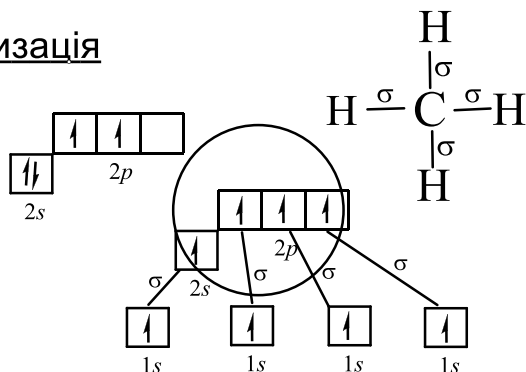
sp-гібридизація



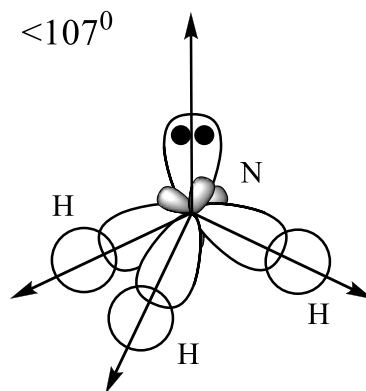
sp²-гібридизація

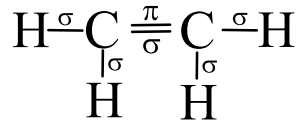
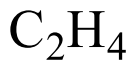


sp³-гібридизація

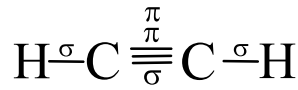
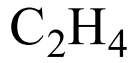
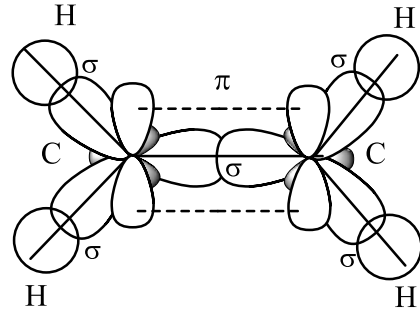
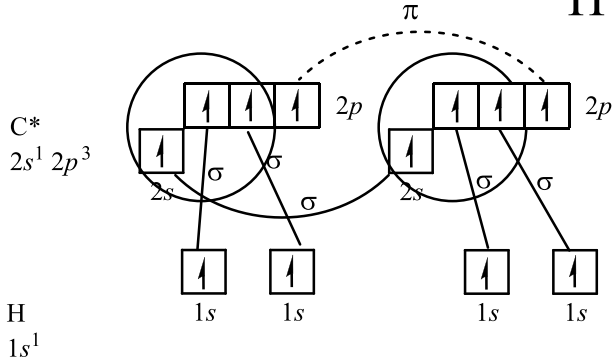


sp³-гібр.

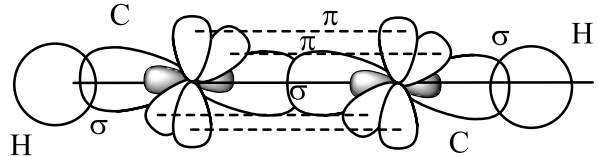
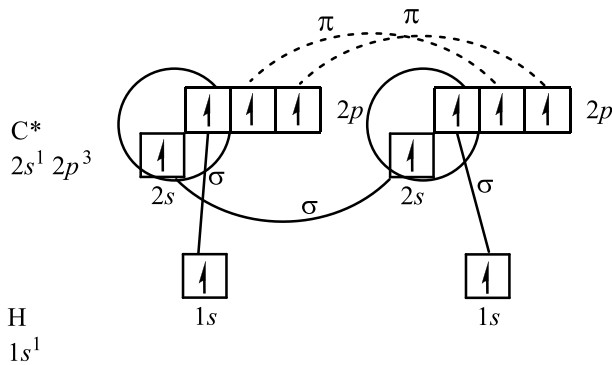




sp^2 -гібр. $<120^\circ$

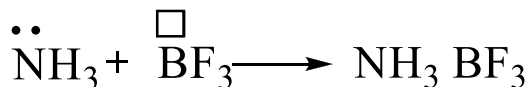
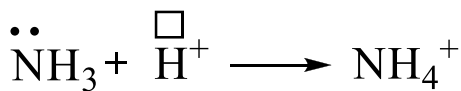
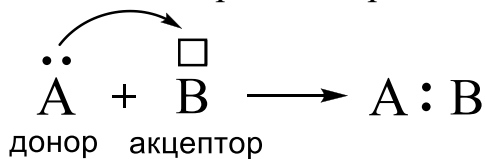


sp -гібр. $<180^\circ$

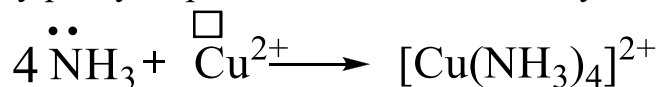


Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку.

Спільна електронна пара може утворюватись не тільки за рахунок спарювання електронів, що належать орбітям окремих атомів, а й внаслідок взаємодії неподіленої електронної пари одного атома та вільної орбіта лі іншого:



Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку відіграє важливу роль у разі утворення комплексних сполук.



Іонний зв'язок.

Іонний зв'язок, його властивості: ненасиченість і ненаправленість. Ефективні заряди атомів в молекулах.

Ступінь окислення як умовний заряд атома.

Сполуки з іонним типом зв'язку утворюються в результаті взаємодії елементів, атоми яких значно різняться електронегативністю.

$$\Delta E_H > 1,9$$

$$\begin{matrix} 0,9 & 3,0 \\ \text{Na} & \text{Cl} \end{matrix} \quad \Delta E_H = 2,1$$

Визначеної межі між іонним та ковалентним зв'язком не існує. Чисто іонний зв'язок може бути зображений простою електростатичною моделлю, відповідно якій тверді тіла можна розглядати як систему іонів.

Головна відзначна особливість твердих іонних сполук від ковалентних пов'язана з їх різними кристалічними ґратками: в іонних кристалах у вузлах ґратки знаходяться позитивно та негативно заряджені іони (на відміну від атомів або молекул у вузлах ковалентних кристалів). Іони в вузлах іонного кристалу розташовані так, що сили притягання між різно зарядженими іонами максимальні, а сили відштовхування між однаково зарядженими іонами мінімальні.

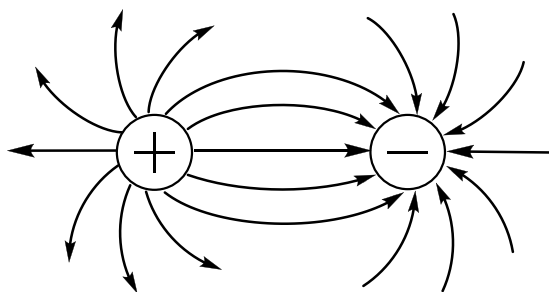
Процеси перетворення атомів на іони виявляються енергетично вигідними тоді, коли атом, що віддає електрони, має низьку енергію іонізації, а атом, що приєднує електрон, - велику спорідненість до електрона.

В основу іонного зв'язку покладено електростатичну взаємодію між іонами, тому, на відміну від ковалентного, іонний зв'язок характеризується ненапрявленістю і ненасиченістю.

Ненапрявленість зумовлена тим, що електричне поле кожного іона, який уявно можна розглядати як заряджену сферу, посилюється у просторі в усіх напрямках.

Ненасиченість пов'язана з тим, що в результаті взаємодії двох протилежно заряджених іонів їхні електричні поля компенсуються не повністю, тому можливе притягання цих іонів в інших напрямках.

У результаті кожний іон оточує себе іонами протилежного заряду.



Сполуки з іонним типом зв'язку у вигляді молекул не існують ні в твердому стані (іонна кристалічна ґратка), ні в розчині (дисоціюють на іони під впливом полярних молекул розчинника). Нестійкі молекули іонних сполук можна виявити тільки в газовому стані за високих температур.

Основні властивості іонних сполук:

1. низька електрична провідність в твердому стані, але висока провідність у розплавах. Електрична провідність пояснюється існуванням у цих речовинах іонів, які вільно рухаються під дією електричного поля. У твердому стані іони у вузлах кристалічної ґратки закріплені та пересуватися не можуть.
2. високі температури плавлення. Іонні зв'язки дуже міцні та ненапрявлені.
3. твердість, але крихкість. Твердість обумовлена неможливістю утворення кратних зв'язків внаслідок розділення іонів у просторі та відсутності теплового руху іонів. Крихкість пояснюється природою іонного зв'язку: навіть за відносно невеликого зсуву іонів виникають контакти аніон – аніон та катіон – катіон та замість сил притягання з'являються сили відштовхування. Внаслідок цього кристал розколюється.
4. помітно розчинні у полярних розчинниках з високою діелектричною проникністю.

Енергія взаємодії двох заряджених частинок в будь-якому середовищі:

$$E = \frac{q^+ \cdot q^-}{4\pi \cdot r \cdot \varepsilon}$$

q^+, q^- - заряди іонів;

r - відстань між частинками;

ε - діелектрична проникність середовища.

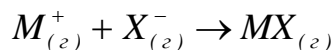
Вакуум: $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл} / \text{Дж} \cdot \text{м}.$

Вода: $\varepsilon_0 = 7,25 \cdot 10^{-10} \text{ Кл} / \text{Дж} \cdot \text{м}.$

Аміак: $\varepsilon_0 = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ Кл} / \text{Дж} \cdot \text{м}.$

Енергія кристалічної ґратки.

Енергія кристалічної ґратки – енергія, яку потрібно затратити для повного розкладу 1 моль твердої іонної речовини на газоподібні іони, віддалені один від одного на нескінченно велику відстань.



Загальна енергія ґратки включає енергію не електростатичних сил (енергію відштовхування заповнених електронних оболонок, енергію дисперсійних сил).

Формула Борна – Ланде.

Енергія пари вільних іонів M^{+} та X^{-} :

$$E = \frac{Z^{+} \cdot Z^{-} \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r}$$

Z^{+}, Z^{-} - заряди іонів;

e - заряд електрона;

ε_0 - діелектрична провідність вакуума;

r - відстань між іонами.

В кристалічній ґратці завжди має місце більше число взаємодій, ніж між двома іонами. Всі типи взаємодії враховує *константа Маделунга А*.

Тоді енергія притягання пари іонів в будь-якому кристалі дорівнює:

$$E_{np} = \frac{A \cdot Z^{+} \cdot Z^{-} \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r}$$

Значення A визначається типом ґратки і не залежить від іонного радіуса та заряду.

Структурний тип кристала	Координаційне число		А
	катиона	аніона	
<i>NaCl</i>	6	6	1,74756
<i>CsCl</i>	8	8	1,78267
<i>Сфалерит</i>	4	4	1,63806
<i>Вюрцит</i>	4	4	1,64132
<i>Флюорит</i>	8	4	2,51939
<i>Рутил</i>	6	3	2,408
<i>Корунд</i>	6	4	4,1719

Стійка ґратка не може бути утворена лише за рахунок енергії притягання, яка стає нескінченно великою на нескінченно малих відстанях. Але іони не є точечними зарядами; їх електронні хмари відштовхуються один від одного на дуже малих відстанях. Відштовхування іонів незначне на великих відстанях, але стає помітним при зближенні іонів.

Енергія відштовхування (за Борном):

$$E_{\text{відшт}} = \frac{B}{r^n}$$

B - деяка константа.

Загальна енергія кристалічної ґратки:

$$E_{zp} = E_{np} + E_{\text{відшт}} = \frac{A \cdot N_A \cdot Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} + \frac{N_A \cdot B}{r^n}$$

N_A - число Авогадро.

Мінімум загальної енергії відповідає стану рівноваги:

$$\frac{dE_{zp}}{dr} = 0 = -\frac{A \cdot N_A \cdot Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} - \frac{B \cdot N_A \cdot n}{r^{n+1}},$$

тобто еквівалентності сил електростатичного притягання та відштовхування між іонами.

$$B = -\frac{A \cdot Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2 \cdot r^{n-1}}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot n}.$$

Загальна рівноважна енергія E_{zp}^o на рівноважній відстані r_o :

$$E_{zp}^o = \frac{A \cdot N_A \cdot Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_o} - \frac{A \cdot N_A \cdot Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_o}$$

$$E_{zp}^o = \frac{A \cdot N_A \cdot Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

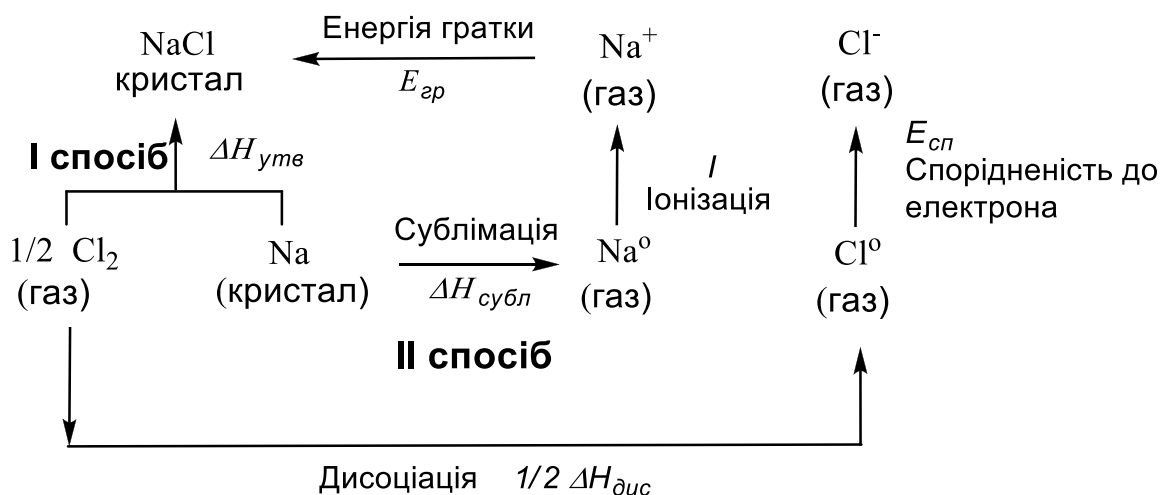
Для обчислення E_{zp}^o потрібно знати тільки кристалічну структуру сполуки (для визначення A) та відстань між іонами r_o , яка визначається за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

n залежить від розмірів іона (більші за розміром іони мають відносно високу електронну густину та, відповідно, більші значення n).

Конфігурація іона	n
[He]	5
[Ne]	7
[Ar], [Cu ⁺]	9
[Kr], [Ar ⁺]	10
[Xe], [Au ⁺]	12

Цикл Борна – Габера.

Цикл полягає в зіставленні енергій процесів отримання іонного кристала двома різними способами з відповідних простих речовин, взятих за стандартних умов.



Згідно із законом збереження енергії алгебраїчні суми енергетичних ефектів першого та другого способів отримання кристалічної речовини $\text{NaCl}_{(\text{кр})}$ з одних і тих самих вихідних компонентів $(\text{Na}_{(\text{кр})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{г})})$ мають дорівнювати один одному.

$$\Delta H_{\text{утв}} = \Delta H_{\text{субл}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дис}} + E_{\text{сп}} + I - E_{\text{гр}}$$

$$E_{\text{гр}} = \Delta H_{\text{субл}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дис}} + E_{\text{сп}} + I - \Delta H_{\text{утв}}$$

Ступінь окиснення атома елемента.

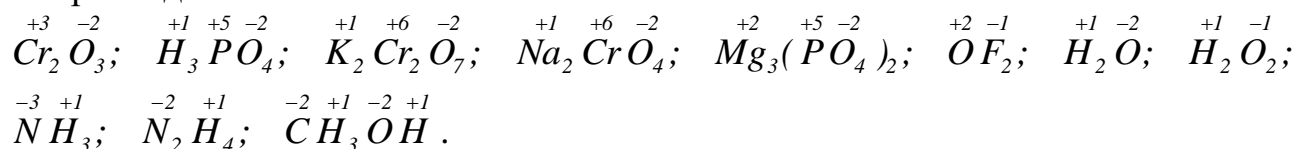
У разі визначення ступені окиснення елемента умовно припускають, що в сполуці зв'язувальні електрони повністю переходять до більш електронегативного атома.

Ступінь окиснення – умовний цілочисловий електричний заряд, який виник би на атомі, якби електронні пари, якими він сполучений з іншими атомами в речовині, повністю перейшли до більш електронегативних атомів.

Ступінь окиснення атомів у складних сполуках обчислюють, користуючись правилами:

1. алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів у сполуці дорівнює нулю;
2. атоми *H* в більшості сполук мають ступінь окиснення $+1$ (крім гідридів);
3. атоми *O* в більшості сполук мають ступінь окиснення -2 (крім пероксидів, надпероксидів, фториду кисню, тощо);
4. метали I групи головної підгрупи $+1$;
5. метали II групи головної підгрупи $+2$;
6. *Zn, Cd* $+2$;
7. *Al* $+3$;
8. *F* -1 .

Наприклад:



Властивості молекул.

Полярні і неполярні молекули. Дипольний момент. Поляризованість молекул. Міжмолекулярна взаємодія: орієнтаційна, індукційна, дисперсійна взаємодія молекул.

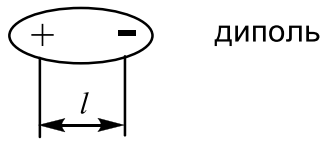
Водневий зв'язок, його особливості. Міжмолекулярний та внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, його вплив на властивості речовин.

Полярність молекул зумовлена характером розподілу в них електронної густини.

У разі рівномірного розподілу електронної густини утворюються неполярні молекули.



У разі нерівномірного розподілу на більш електронегативних атомах зосереджується надлишковий негативний заряд, на інших – позитивний.



Мірою полярності молекул є *електричний момент диполя* (дипольний момент):

$$\mu = q \cdot l$$

q - заряд;

l - відстань між полюсами.

Електричний момент диполя залежить від полярності окремих зв'язків і від просторової будови молекули.

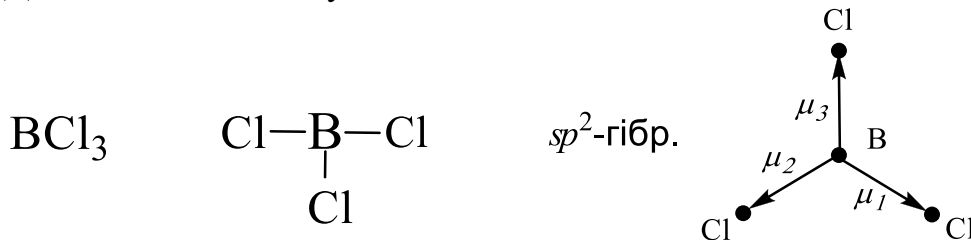


$\mu \neq 0$, зв'язок полярний, молекула полярна.



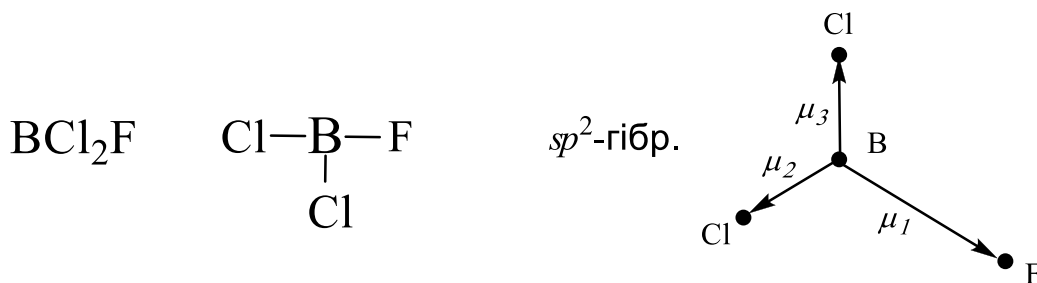
$\mu = 0$, зв'язок неполярний, молекула неполярна.

Для складних молекул:



зв'язок $\text{B} \rightarrow \text{Cl}$ полярний ($\Delta E_H \neq 0$), $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$,

$\mu = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 = 0$, молекула неполярна.

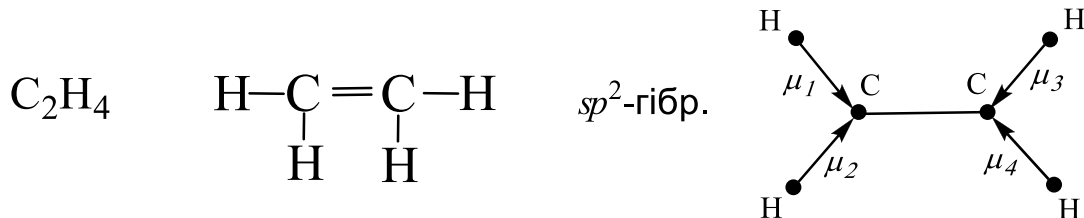


зв'язок $\text{B} \rightarrow \text{Cl}$ полярний ($\Delta E_H \neq 0$), зв'язок $\text{B} \rightarrow \text{F}$ полярний ($\Delta E_H \neq 0$),

$\mu_2 = \mu_3 \neq \mu_1$,

$\mu = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 \neq 0$, молекула полярна.

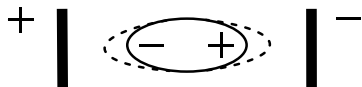
Величина дипольного моменту залежить від різниці електронегативностей атомів (чим більше ΔE_H , тим більший μ . Наприклад, в молекулі BCl_2F $\mu_1 > \mu_2$ ($\Delta E_H(B-F) > \Delta E_H(B-Cl)$)).



зв'язок $H \rightarrow C$ полярний ($\Delta E_H \neq 0$), $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$,
 $\mu = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 = 0$, молекула неполярна.

Здатність молекул до поляризації.

Полярні молекули мають електричну асиметрію і сталий дипольний момент, але полярність молекули можна змінити дією на неї зовнішнього електричного поля. Під впливом нього відбувається зміщення електронних хмар, перерозподіл зарядів і дипольний момент набуває нового значення. Виникає наведений (індуктований) диполь.



$$\mu_{\text{інд}} = \alpha \cdot E$$

α - коефіцієнт здатності до поляризації (деформації).

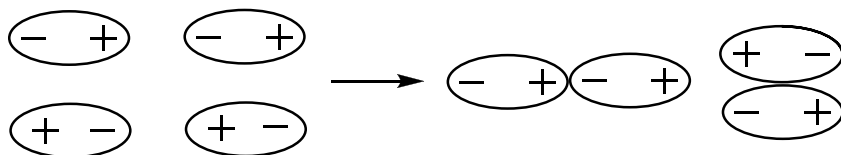
α залежить від розмірів молекул (збільшується зі збільшенням розмірів).

Взаємодія між молекулами.

Між молекулами завжди діють сили електростатичного походження. Результат міжмолекулярної взаємодії полягає тільки в притяганні молекул.

Сили міжмолекулярної взаємодії Ван-дер-Ваальса поділяють:

1. **Орієнтаційна.** Виникає між полярними молекулами, які мають сталі електричні моменти диполів



Енергія орієнтаційної взаємодії залежить від величин дипольних моментів молекул, відстані між ними та температури.

Для однакових полярних молекул

$$E_{op} = -\frac{2}{3k \cdot T} \cdot \frac{\mu^4}{d^6}$$

k - константа Больцмана;

T - абсолютна температура;

μ - електричний момент диполя;

d - відстань між центрами диполів.

Уразі взаємодії різних полярних молекул A і B

$$E_{op} = -\frac{2}{3k \cdot T} \cdot \frac{\mu_A^2 \cdot \mu_B^2}{d^6}$$

Знак "-" означає, що результатом міжмолекулярної взаємодії є притягання молекул, що спричинює зниження енергії системи.

Зі збільшенням дипольного моменту енергія орієнтаційної взаємодії збільшується, отже збільшується температура кипіння.

2. Індукційна. Для речовин з полярними молекулами індукційна взаємодія додається до орієнтаційної і дещо підсилює міжмолекулярне притягання.



Якщо взаємодіють полярні і неполярні молекули. То під впливом електричного поля, що створюється полярними молекулами, неполярні молекули можуть поляризуватися і набувати індуктованих дипольних моментів.

Енергія індукційної взаємодії посилюється з підвищенням здатності молекул до поляризації і послаблюється зі зростанням відстані між молекулами. Вона не залежить від температури.

$$E_{ind} = -\frac{2\alpha \cdot \mu^2}{d^6}$$

α - коефіцієнт здатності до поляризації;

μ - момент наведеного (індукованого) диполя;

d - відстань між молекулами з наведеними диполями, що взаємодіють.

3. Дисперсійна. Зумовлена виникненням миттєвих диполів внаслідок зміщення електронних оболонок, що перебувають у постійному русі, відносно ядер.

Енергія дисперсійної взаємодії посилюється з підвищенням здатності молекул до поляризації і послаблюється зі зростанням відстані між молекулами.

$$E_{\text{дис}} = -\frac{3I}{4} \cdot \frac{\alpha^2}{d^6}$$

α - коефіцієнт здатності до поляризації;

I - енергія іонізації молекули.

Дисперсійна взаємодія є універсальною. Вона виникає між будь-якими молекулами незалежно від їх будови.

Загальний вираз енергії міжмолекулярної взаємодії.

Енергію міжмолекулярного притягання за рахунок сил орієнтаційної, індукційної та дисперсійної взаємодій між двома однаковими молекулами можна виразити формулою

$$E_{\text{np}} = E_{\text{op}} + E_{\text{інд}} + E_{\text{дис}} = -\frac{2\mu^4}{3k \cdot T \cdot d^6} - \frac{2\alpha \cdot \mu^2}{d^6} - \frac{3I \cdot \alpha^2}{4d^6} = -\frac{n}{d^6}$$

$$n = \frac{2\mu^4}{3k \cdot T} + 2\alpha \cdot \mu^2 + \frac{3I \cdot \alpha^2}{4}$$

На малих відстанях між молекулами, коли їхні електронні оболонки майже доторкуються одна до одної, виникає сильне електростатичне відштовхування:

$$E_{\text{відшт}} = \frac{m}{d^{12}}$$

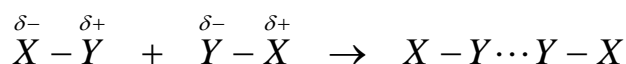
m - стала величина, коефіцієнт відштовхування.

Повна енергія міжмолекулярної взаємодії:

$$E = E_{\text{np}} + E_{\text{відшт}} = -\frac{n}{d^6} + \frac{m}{d^{12}}$$

Водневий зв'язок.

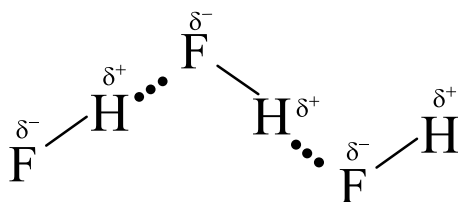
Водневий зв'язок виникає як особливий тип взаємодії між молекулами або функціональними групами у складних молекулах, до складу яких входять атоми водню, ковалентно сполучені з найбільш електронегативними атомами (F, O, N). Він має складну природу внаслідок значного внеску електростатичної і певною мірою донорно-акцепторної взаємодії. Подібно до ковалентного водневий зв'язок характеризується насиченістю і просторовою напрямленістю.



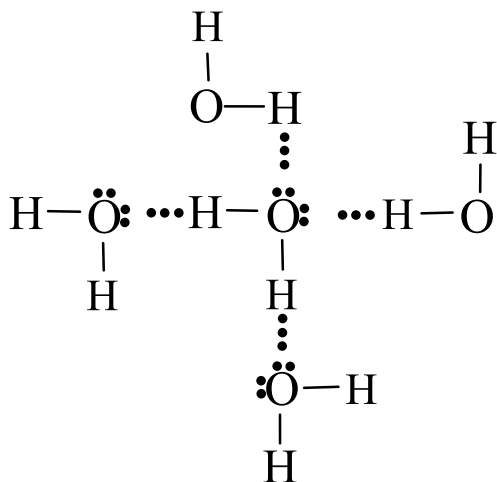
Водневий зв'язок позначають трьома крапками.

Атом гідрогену зазвичай міцніше зв'язаний з тим із двох атомів, з яким утворює ковалентний зв'язок.

Водневий зв'язок дуже поширений і відіграє важливу роль у структурі багатьох неорганічних та органічних сполук. Так, навіть у газоподібному стані молекули фтор оводню асоційовані в ланцюгові полімери за рахунок цього зв'язку:



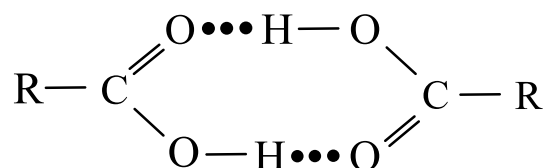
Водневий зв'язок характерний для води. У її молекулі з електронегативним атомом кисню сполучені два атома гідрогену. На інших двох sp^3 - гібридизованих орбіталях атома кисню розміщені просторово активні неподілені електронні пари. Внаслідок цього кожна молекула води може утворити по два водневі зв'язки із сусідніми молекулами. Це визначає тетраедричне розміщення у просторі двох ковалентних і двох водневих зв'язків відносно атома кисню, який розміщений у центрі такого тетраедру:



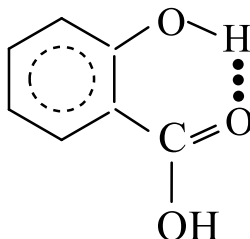
За рахунок цього вода має особливу каркасну просторову будову як у твердому, так і в рідкому стані.

Наявність мійних водневих зв'язків і значних вандерваальсових сил між молекулами води обумовлює аномально високі температури плавлення та кипіння.

За рахунок водневих зв'язків карбонові кислоти утворюють димери, які зберігаються навіть у газоподібному стані:



Наведені приклади відображають утворення *міжмолекулярного* водневого зв'язку. Існує і *внутрішньомолекулярний* водневий зв'язок, який виникає між функціональними групами у складних молекулах.



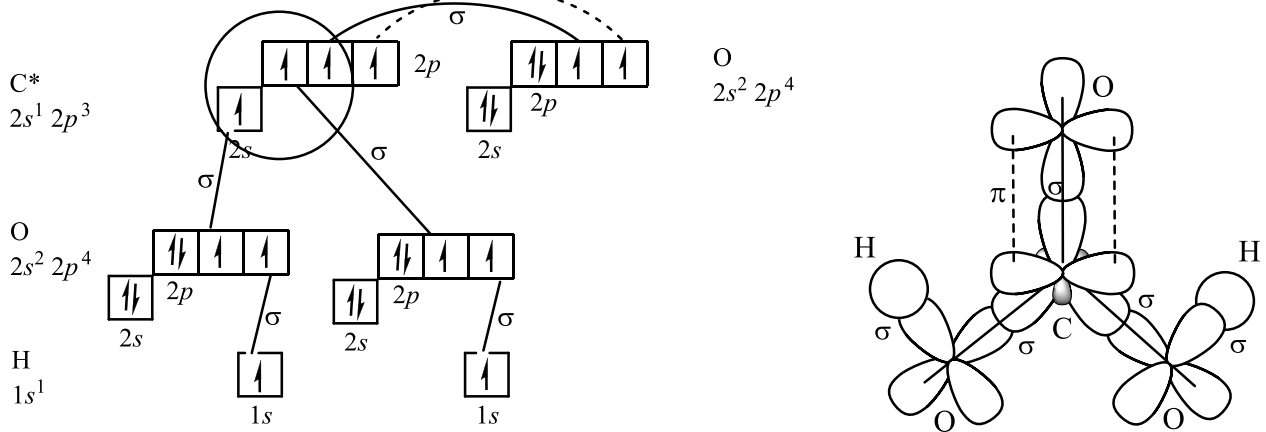
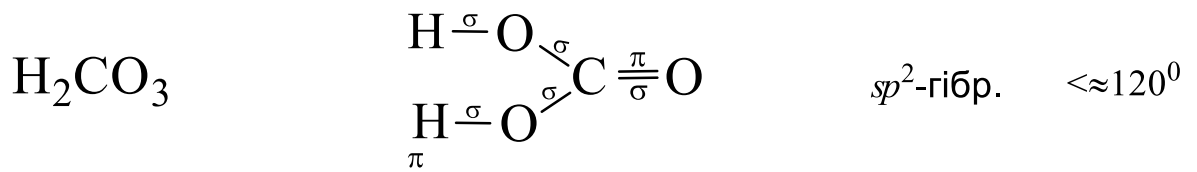
саліцилова кислота.

Відповідні цим речовинам мета- і пара- ізомери не утворюють внутрішньомолекулярних водневих зв'язків внаслідок просторових утруднень. Між молекулами цих ізомерів виникають міжмолекулярні водневі зв'язки.

Приклади завдань.

1. Наведіть схеми перекривання атомних орбіталей під час утворення молекули H_2CO_3 . Відповідь дайте за наведеним планом:

- наведіть електронну схему валентних орбіталей центрального атома;
- визначте, які електрони беруть участь в утворенні σ - та π -зв'язків;
- визначте тип гібридизації під час утворення σ -зв'язків;
- наведіть схему перекривання атомних орбіталей;
- зробіть висновок про просторову будову молекули.



2. Для заданого ряду молекул пояснить, як і чому змінюється

- полярність хімічних зв'язків, полярність молекул;
- здатність молекул до поляризації;
- енергія орієнтаційної взаємодії;
- енергія дисперсійної взаємодії:

HCl HBr HI .

$\begin{array}{ccc} 2,1 & 3,0 & \\ \text{H}-\text{Cl} & & \end{array}$
 $\begin{array}{ccc} 2,1 & 2,8 & \\ \text{H}-\text{Br} & & \end{array}$
 $\begin{array}{ccc} 2,1 & 2,4 & \\ \text{H}-\text{I} & & \end{array}$

Полярність хімічних зв'язків зменшується (зменшується ΔE_H), полярність молекул зменшується (зменшується μ), отже зменшується енергія орієнтаційної взаємодії.

Здатність молекул до поляризації збільшується (збільшується r_{am} галогена, збільшуються розміри молекул), отже збільшується енергія дисперсійної взаємодії.

Лекція 5. Загальні властивості розчинів.

Істинні розчини. Концентрація розчинів та способи її вираження. Процеси, що відбуваються при розчиненні газоподібних та твердих речовин в рідинах. Сольватація. Теплота (ентальпія) розчинення. Вплив температури і тиску на розчинність. Закони Рауля. Їх визначення, математичний та графічний вираз.

Розчини – гомогенні системи, які складаються з двох або більшого числа компонентів.

Один з компонентів, що входять до складу розчину – розчинник, інші – розчинені речовини, хоча цей поділ є умовним.

Характерна ознака розчинів – однорідність. Це пояснюється тим, що розчинені речовини подрібнюються до окремих молекул або іонів, які не можуть утворити самостійну фазу.

За розміром частинок розчиненої речовини розчини поділяються:

- ✓ **істинні** (розміри частинок $10^{-9} - 10^{-10}$);
- ✓ **колоїдні** (мікрогетерогенні системи ($10^{-9} - 10^{-10}$), гетерогенні – суспензії (тверда речовина – рідина), емульсії (рідина – рідина) ($10^{-5} - 10^{-7}$);
- ✓ **грубодисперсні** системи.

Істинні розчини посідають проміжне становище між хімічними сполуками і механічними сумішами. Схожість з хімічними сполуками: однорідність, теплові ефекти при розчиненні. Схожість з механічними сумішами: склад розчину не є сталим, він може змінюватись у широких межах; несталими є фізичні властивості розчинів (густина, температури кипіння та кристалізації).

Концентрація розчинів.

Склад розчинів виражають через вміст розчиненої речовини. Якщо в розчині міститься кілька розчинених речовин, зазначають концентрацію кожної з них.

1. **Масова частка** $\omega(X)$ визначається відношенням маси розчиненої речовини $m(X)$ до загальної маси розчину m_{p-ny} :

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{p-ny}} \qquad \omega(X) = \frac{m(X)}{m_{p-ny}} \cdot 100\%$$

Для двокомпонентного розчину $m_{p-ny} = m(X) + m_{p-ка}$.

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(X) + m_{p-ка}}$$

2. **Молярна частка** $N(X)$ виражається відношенням кількості молів розчиненої речовини $n(X)$ до загальної кількості молів усіх речовин у розчині $\sum n_i$:

$$N(X) = \frac{n(X)}{\sum n_i} \qquad N(X) = \frac{n(X)}{\sum n_i} \cdot 100\%$$

Для двокомпонентного розчину $\sum n_i = n(X) + n_{p-ка}$.

$$N(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n_{p-ка}}$$

3. **Моляльна концентрація**, або **моляльність** $b(X)$ виражається відношенням кількості молів розчиненої речовини $n(X)$ до маси розчинника $m_{p-ка}$:

$$b(X) = \frac{n(X)}{m_{p-ка}} \quad \text{моль / кг}$$

4. **Молярна концентрація**, або **молярність** $C(X)$ виражається відношенням кількості молів розчиненої речовини $n(X)$ до об'єму розчину $V_{p-ну}$:

$$C(X) = \frac{n(X)}{V_{p-ну}} \quad \text{моль / л}$$

5. **Молярна концентрація еквівалентів**, або **нормальність** $C\left(\frac{1}{Z}X\right)$

виражається відношенням кількості молів еквівалентів розчиненої речовини $n\left(\frac{1}{Z}X\right)$ до об'єму розчину $V_{p-ну}$:

$$C\left(\frac{1}{Z}X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{Z}X\right)}{V_{p-ну}} \quad \text{моль - еков / л}$$

$$n\left(\frac{1}{Z} X\right) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{Z} X\right)} \quad M\left(\frac{1}{Z} X\right) = \frac{M(X)}{Z}$$

$$C\left(\frac{1}{Z} X\right) = \frac{m(X) \cdot Z}{M(X)} \quad \text{моль - екв / л}$$

Процес розчинення є фізико-хімічним процесом. Це підтверджується тим, що розчинення супроводжується тепловими ефектами.

У разі утворення істинних розчинів речовина, що розчинюється, подрібнюється до окремих молекул або іонів.

У разі розчинення полярної речовини у воді, треба затратити енергію на розірвання зв'язків між полярними молекулами. Ці зв'язки включають різні види міжмолекулярної взаємодії, серед яких найбільше значення мають водневі зв'язки.

У разі розчинення неполярної речовини у воді розривання зв'язку між його молекулами зводиться до подолання дисперсійної взаємодії, що зв'язує молекули неполярної речовини до розчинення.

Внаслідок розчинення розриваються зв'язки між частинками речовини, що розчиняється. Цей процес супроводжується затратою енергії ($\Delta H_{\text{розр.зв}} > 0$). Рушійною силою розчинення є інший процес - **сольватація**, у разі перебігу якого відбувається взаємодія між частинками речовини, що розчиняється, та молекулами розчинника. Сольватація включає різні види взаємодії, що залежать від природи частинок, що розчиняється, і властивостей молекул розчинника. В процесі сольватації виникають зв'язки між частинками речовини і молекулами розчинника, тому сольватація завжди супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H_{\text{сольв}} < 0$).

Загальний тепловий ефект розчинення $\Delta H_{\text{розч}}$:

$$\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{розр.зв}} + \Delta H_{\text{сольв}}$$

Розчинення найчастіше є оборотнім процесом. Якщо невелику порцію $NaCl$ внести у воду, то вона досить швидко розчиниться. В міру зростання концентрації розчину швидкість розчинення зменшується і нарешті розчинення припиняється. Процес розчинення відбувається весь час, але проходить також і зворотній процес – виділення речовини з розчину. Чим більшою є концентрація розчиненої речовини, тим частіше її частинки, що містяться в розчині, стикаються з поверхнею речовини, що розчиняється, і повертаються у тверду фазу. Коли швидкості розчинення та кристалізації стають однаковими, розчин стає **насиченим**, розчинення далі не відбувається. Якщо концентрація розчину менша, ніж у насиченому, то швидкість розчинення перевищує швидкість кристалізації, і можливе подальше розчинення

речовини. Такий розчин – **насичений**. **Пересичений** розчин – розчин, концентрація якого більша, ніж насиченого. Пересичені розчини – нестійкі системи.

Розчинення газів у рідинах.



Тепловий ефект розчинення:

$$\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{розр.зв}} + \Delta H_{\text{сольв}}$$

Оскільки в газах зв'язки дуже слабкі, то $\Delta H_{\text{розр.зв}} \approx 0$, $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$.

Отже $\Delta H_{\text{розч}} \approx \Delta H_{\text{сольв}} < 0$ - процес екзотермічний.

Вплив температури на розчинність газів можна пояснити за принципом Ле Шательє. З підвищенням температури посилюється ендотермічний процес. Таким процесом є виділення газу з розчину, внаслідок посилення цього процесу розчинність зменшується.

Вплив тиску на розчинність можна пояснити за законом Генрі:

розчинність газу в певній кількості рідини за сталої температури прямо пропорційна його тиску

$$m = k \cdot P$$

m - маса газу, розчиненого в певній кількості рідини;

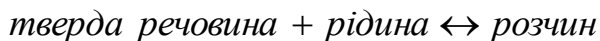
k - коефіцієнт розчинності, який залежить від природи розчиненої речовини та температури;

P - тиск.

Якщо над рідиною перебуває суміш газів, то розчинність кожного з них залежить від його парціального тиску та коефіцієнта розчинності.

Закон Генрі справедливий лише для розбавлених розчинів, за невисоких тисків і відсутності хімічної взаємодії між компонентами розчину.

Розчинення твердих речовин у рідинах.



Тепловий ефект розчинення:

$$\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{розр.зв}} + \Delta H_{\text{сольв}}$$

Оскільки в твердих речовинах зв'язки дуже міцні, то $\Delta H_{\text{розр.зв}} \gg 0$, $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$.

$$\Delta H_{\text{розр.зв}} > \Delta H_{\text{сольв}} \text{ (у більшості випадків)}$$

Отже $\Delta H_{\text{розч}} > 0$ - процес ендотермічний.

Вплив температури на розчинність твердих речовин можна пояснити за принципом Ле Шательє. З підвищенням температури посилюється ендотермічний

процес. Таким процесом є розчинення, внаслідок посилення цього процесу розчинність твердих речовин збільшується.

Вплив тиску на розчинність твердих речовин у рідинах незначний.

Закони Рауля.

Тиск насиченої пари (пара, яка перебуває в рівновазі з рідиною) над кожною рідиною за певної температури є сталою величиною, але якщо в ній розчинити речовину, тиск насиченої пари цієї рідини зменшиться.

Тиск насиченої пари чистого розчинника P_o завжди більший, ніж тиск насиченої пари розчинника над розчином P :

$$P_o > P$$

Перший закон Рауля:

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

$$\frac{\Delta P}{P_o} = N(X)$$

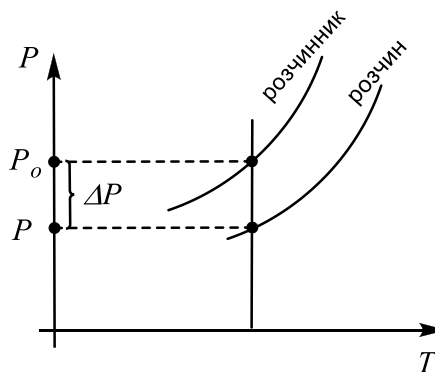
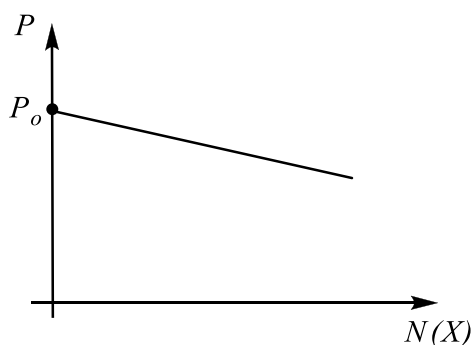
$\Delta P = P_o - P$ - абсолютне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином нелеткої речовини.

$$\frac{P_o - P}{P_o} = N(X)$$

P_o - тиск насиченої пари чистого розчинника;

P - тиск насиченої пари розчинника над розчином;

$N(X)$ - молярна частка розчиненої речовини.



Другий закон Рауля:

підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчину порівняно з чистим розчинником прямо пропорційно кількості частинок розчиненої речовини.

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot b(X)$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot b(X)$$

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

$\Delta T_{\text{зам}}$ - зниження температури замерзання;

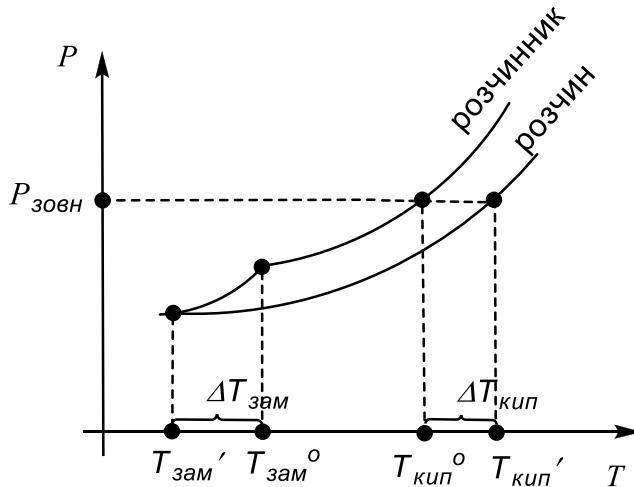
E - ебуліоскопічна стала;

K - кріоскопічна стала;

$b(X)$ - моляльна концентрація розчиненої речовини.

E, K залежать від природи розчинника.

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \frac{\text{кг} \cdot \text{град}}{\text{моль}}; \quad K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \frac{\text{кг} \cdot \text{град}}{\text{моль}}$$



$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}'} - T_{\text{кип}}^{\circ}$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}^{\circ} - T_{\text{зам}'}$$

Осмос. Осмотичний тиск.

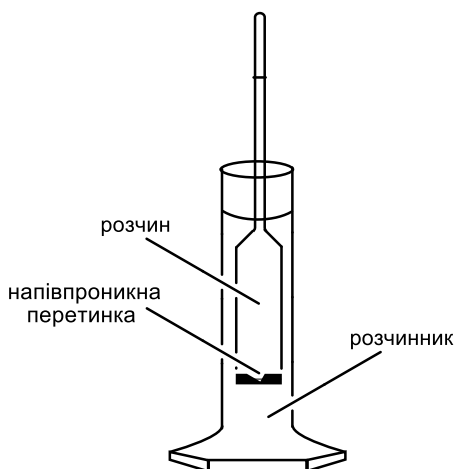
Частинки розчиненої речовини і розчинника перебувають у безперервному русі і рівномірно розподіляються по всьому об'єму розчину. Якщо до розчину деякої речовини додати чистий розчинник і не перемішувати суміш, то завдяки хаотичному руху частинок розпочнуться процеси дифузії, і розчинена речовина розподілятиметься по всьому об'єму системи. При цьому частинки розчиненої речовини дифундуватимуть з розчину в розчинник, а частинки розчинника можуть вільно переміщуватись як з розчину в розчинник, так і з розчинника в розчин.

Якщо розчин (наприклад, цукру у воді) і розчинник (воду) розділити перетинкою, яка пропускає молекули води і не пропускає молекули цукру. То концентрація розчину вирівнюватиметься тільки внаслідок переміщення молекул води. Молекули води можуть рухатись із розчину в розчинник і в зворотному напрямку – з води в розчин. З більшою швидкістю відбувається дифузія в розчин,

де концентрація води є меншою. Внаслідок цього об'єм розчину поступово зростає, а концентрація цукру в ньому зменшується.

Осмоз – переважаюча дифузія молекул розчинника крізь напівпроникну перетинку в розчин.

Якщо розчин вмістити у посудину, яка вгорі переходить у вузьку вертикальну трубку, а знизу закрита напівпроникною перетинкою, то внаслідок осмосу об'єм розчину і в цьому разі збільшується, але з підняттям рівня рідини в трубці виникне надлишковий тиск (гідростатичний тиск). Зростання цього тиску є істотним. Надлишковий тиск розчину призводить до збільшення швидкості переміщення молекул води з розчину в розчинник, тобто протидіє осмосу. Коли гідростатичний тиск досягне певного значення, осмос припиниться, встановиться рівновага. Надлишковий тиск, який треба прикласти до розчину, щоб припинити осмос, називають **осмотичним тиском**.



Закон Вант - Гоффа:

осмотичний тиск розчину дорівнює тому тиску, який створила б розчинена речовина, якби вона перебувала в газоподібному стані і за тієї самої температури займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину.

$$P_{осм} = c \cdot R \cdot T$$

$$P_{осм} \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$P_{осм}$ - осмотичний тиск розчину, Па ;

c - молярна концентрація розчину, моль / м³ ;

$R = 8,314$ Дж / К · моль - універсальна газова стала;

T - абсолютна температура.

Хоча механізми газового (закон Менделєєва – Клапейрона: $P = c \cdot R \cdot T$) і осмотичного тиску істотно різняться, значення цих тисків чисельно дорівнюють одне одному, якщо число частинок розчиненої речовини і число молекул газу в

одиниці об'єму однакове. Таким чином, осмотичний тиск, як і газовий тиск, визначається числом частинок і не залежить від їх природи.

Закон Вант – Гоффа справедливий тільки для розбавлених розчинів неелектролітів.

Приклади завдань.

1. Масова частка глюкози $C_6H_{12}O_6$ у водному розчині 10 %. Густина розчину $1,037 \text{ г/см}^3$. Розрахуйте молярну частку, молярну концентрацію, моляльну концентрацію глюкози у розчині, температуру кипіння, температуру замерзання, осмотичний тиск заданого розчину.

$$\omega(\text{гЛ}) = \frac{m(\text{гЛ})}{m(\text{гЛ}) + m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\text{Нехай } m(\text{гЛ}) + m(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ г,}$$

$$m(\text{гЛ}) = \omega(\text{гЛ}) \cdot (m(\text{гЛ}) + m(\text{H}_2\text{O})) = 0,1 \cdot 1000 \text{ г} = 100 \text{ г};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ г} - 100 \text{ г} = 900 \text{ г};$$

$$n(\text{гЛ}) = \frac{m(\text{гЛ})}{M(\text{гЛ})} = \frac{100 \text{ г}}{180 \text{ г/моль}} = 0,556 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{900 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 50 \text{ моль};$$

$$V_{\text{р-ну}} = \frac{m(\text{гЛ}) + m(\text{H}_2\text{O})}{\rho_{\text{р-ну}}} = \frac{1000 \text{ г}}{1,037 \text{ г/см}^3} = 964,32 \text{ см}^3 = 0,96432 \text{ л};$$

Молярна частка глюкози:

$$N(\text{гЛ}) = \frac{n(\text{гЛ})}{n(\text{гЛ}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,556 \text{ моль}}{0,556 \text{ моль} + 50 \text{ моль}} = 0,011 (1,1\%).$$

Молярна концентрація глюкози:

$$C(\text{гЛ}) = \frac{n(\text{гЛ})}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{0,556 \text{ моль}}{0,96432 \text{ л}} = 0,577 \text{ моль/л}.$$

Моляльна концентрація глюкози:

$$b(\text{гЛ}) = \frac{n(\text{гЛ})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,556 \text{ моль}}{0,9 \text{ кг}} = 0,618 \text{ моль/кг}.$$

За другим законом Рауля:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot b(\text{гЛ}); T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) + E \cdot b(\text{гЛ})$$

$$T_{\text{кип}} = 100 \text{ }^\circ\text{C} + 0,52 \frac{\text{кг}\cdot^\circ\text{C}}{\text{моль}} \cdot 0,618 \frac{\text{моль}}{\text{кг}} = 100,321 \text{ }^\circ\text{C}.$$

$$\Delta T_{зам} = K \cdot b(\text{зл}); T_{зам} = T_{зам}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta T_{зам} = T_{зам}(\text{H}_2\text{O}) + K \cdot b(\text{зл})$$

$$T_{зам} = 0 \text{ } ^\circ\text{C} - 1,86 \frac{\text{К}\cdot^\circ\text{C}}{\text{Моль}} \cdot 0,618 \frac{\text{Моль}}{\text{Кг}} = -1,149 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Осмотический тиск:

$$P_{осм} = c \cdot R \cdot T = 0,577 \cdot 1000 \text{ моль} / \text{м}^3 \cdot 8,314 \text{ Дж} / \text{К} \cdot \text{моль} \cdot 273 \text{ К} = 1309629,6 \text{ Па}$$

Лекція 6. Розчини електролітів.

Відхилення розчинів електролітів від законів Рауля і Вант–Гоффа. Ізотонічний коефіцієнт. Ступінь дисоціації та її визначення через значення ізотонічного коефіцієнта. Теорія Арреніуса. Роль розчинника при дисоціації речовини. Сильні та слабкі електроліти. Константа дисоціації слабких електролітів. Закон розведення Оствальда. Ступінчаста дисоціація.

Добуток розчинності малорозчинних речовин.

Реакції обміну в розчинах електролітів (в молекулярному та йонному вигляді).

Було виявлено речовини, властивості розчинів яких значно відхилялися від законів Рауля і Вант–Гоффа. До таких речовин належать кислоти, основи, солі. Експериментально отримані значення осмотичного тиску, зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином, підвищення температури кипіння, зниження температури замерзання для розчинів цих речовин виявилися значно більшими від обчислених за законами Вант–Гоффа та Рауля для розчинів відповідних концентрацій. Молярні маси кислот, основ та солей, визначені на основі результатів експериментальних вимірювань, виявилися меншими, ніж справжні.

Вант–Гофф запропонував ввести емпіричний поправочний множник – **ізотонічний коефіцієнт** i , який визначав би, у скільки разів реальний осмотичний тиск даного розчину $P'_{осм}$ перевищує його значення, обчислене за законом Вант–Гоффа $P_{осм}$:

$$P'_{осм} = i \cdot c \cdot R \cdot T = i \cdot P_{осм}$$

$$i = \frac{P'_{осм}}{P_{осм}}$$

Введення ізотонічного коефіцієнта в рівняння законів Рауля також дає змогу застосувати їх для розбавлених розчинів кислот, основ, солей:

$$\frac{\Delta P'}{P_o} = i \cdot N(X)$$

$$\Delta T'_{кип} = i \cdot E \cdot b(X)$$

$$\Delta T'_{зам} = i \cdot K \cdot b(X)$$

Ізотонічний коефіцієнт обчислюють за співвідношенням:

$$i = \frac{P'_{осм}}{P_{осм}} = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta T'_{кип}}{\Delta T_{кип}} = \frac{\Delta T'_{зам}}{\Delta T_{зам}}$$

значення $P'_{осм}$, $\Delta P'$, $\Delta T'_{кип}$, $\Delta T'_{зам}$ отримані експериментально, значення $P_{осм}$, ΔP , $\Delta T_{кип}$, $\Delta T_{зам}$ обчислені за законами Вант-Гоффа та Рауля для заданих концентрацій розчинених речовин.

Електроліти – речовини, розчини яких проводять електричний струм. Це розчини кислот, основ, солей. Для їхніх розчинів $i > 1$.

Неелектроліти – речовини, розчини яких не проводять електричний струм. Це розчини сахарози, глюкози, карбаміду, гліцерину, етиленгліколю, тощо. Для їхніх розчинів $i = 1$.

За однакової молярної концентрації розчиненої речовини осмотичний тиск, зниження тиску насиченої пари, підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчинів електролітів завжди більші, ніж розчинів неелектролітів.

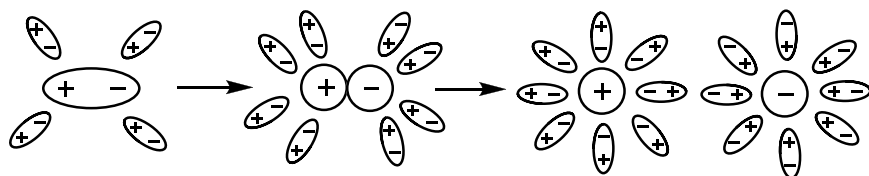
Теорія електролітичної дисоціації.

У 1887 р. Арреніус запропонував теорію електролітичної дисоціації для пояснення причин утворення в розчинах електролітів більшого числа частинок порівняно з числом молекул, що розчиняються.

Суть теорії полягає в тому, що молекули електролітів під час розчинення у воді розкладаються на позитивно та негативно заряджені іони. При цьому суми позитивних і негативних зарядів є однаковими, тому розчини загалом залишаються електронейтральними.

Електролітична дисоціація – процес розщеплення електролітів на іони під дією полярних розчинників.

Внаслідок цього в розчині збільшується число частинок, що й зумовлює збільшення ізотонічного коефіцієнту.



На першій стадії полярні молекули гідратуються, внаслідок чого їхні зв'язки подовжуються і врешті вони розщеплюються на іони. Утворені іони перебувають у розчині в гідратованому стані.

Позитивно заряджені іони – **катіони**, негативно заряджені – **аніони**.

Фізичний зміст i : ізотонічний коефіцієнт показує, у скільки разів збільшується число частинок у розчинах електролітів внаслідок дисоціації.

Кількісна характеристика процесу дисоціації електролітів – ступінь електролітичної дисоціації.

Ступінь електролітичної дисоціації α - це відношення числа молекул, які розщепилися на іони, до числа розчинених молекул:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N}$$

$N_{\text{дис}}$ - число молекул, які розщепилися на іони;

N - число розчинених молекул.

Тобто α - це частка молекул електроліту, які розщепилися на іони. $0 < \alpha < 1$.

Ступінь дисоціації та ізотонічний коефіцієнт взаємозв'язані:

розглянемо розчин, який містить N молекул електроліту, кожна з яких може розщепитися на m іонів. Число молекул, що розщепилися на іони $N_{\text{дис}} = \alpha \cdot N$. Тоді число іонів у розчині становитиме $\alpha \cdot N \cdot m$, а число недисоційованих молекул $N_{\text{недис}} = N - N_{\text{дис}} = N - \alpha \cdot N = N(1 - \alpha)$.

Загальне число частинок (молекул та іонів) у розчині

$$\alpha \cdot N \cdot m + N(1 - \alpha) = N(1 + \alpha(m - 1))$$

Відношення загального числа частинок у розчині до числа розчинених молекул електроліту визначає ізотонічний коефіцієнт:

$$i = \frac{N(1 + \alpha(m - 1))}{N} = 1 + \alpha(m - 1)$$

Тоді

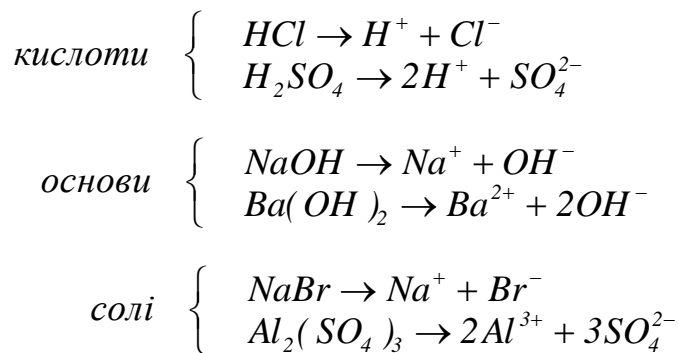
$$\alpha = \frac{i - 1}{m - 1}$$

Сильні електроліти.

До сильних електролітів відносяться:

- ✓ сильні кислоти (HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$);
- ✓ сильні основи ($LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$);
- ✓ розчинні солі.

Сильні електроліти у розчинах дисоціюють необоротньо повністю:



У дуже розбавлених розчинах позитивно та негативно заряджені іони настільки віддалені один від одного, що між ними електростатичне притягання практично відсутнє. У таких розчинах i наближується до свого граничного значення. Зменшення взаємного притягання іонів в міру розбавлення розчину створює такий самий ефект, начебто в розчині зростає ступінь дисоціації електроліту.

Зі збільшенням концентрації розчинів відстань між іонами зменшується, внаслідок чого зростають взаємне притягання різнойменно заряджених іонів та взаємне відштовхування однойменно заряджених іонів. Кожен іон виявляється оточеним іонами протилежного знака, так званою іонною атмосферою. Це призводить до рівномірного розподілу іонів по всьому об'єму розчину, подібно до їх розміщення в іонних кристалах, тільки на більшій відстані один від одного. Внаслідок такої електростатичної взаємодії рух кожного іона гальмується іонами протилежного знака. Це спричинює те, що ефективна концентрація іонів у розчині виявляється меншою від їх загальної концентрації, тому і експериментально отримане значення ізотонічного коефіцієнта також менше.

У розчинах з великою концентрацією сильних електролітів відбувається асоціація іонів за рахунок їх взаємного притягання та сольватації. Вона посилюється в міру зростання зарядів іонів і супроводжується утворенням іонних асоціатів катіонів з аніонами різного складу (іонних пар, трійок тощо) - K^+A^- , $K^+A^-K^+$, $A^-K^+A^-$.

Для вираження ефективної концентрації іонів у розчинах електролітів було запроваджено поняття активної концентрації (**активності** іонів).

$$a = f \cdot C$$

f - коефіцієнт активності, який враховує електростатичну міжіонну взаємодію у розчинах і характеризує відхилення властивостей розчинів з концентрацією C від властивостей нескінченно розбавлених розчинів.

Коефіцієнт активності $\left(f = \frac{a}{C} \right)$ використовують для опису властивостей розчинів електролітів замість ступеня електролітичної дисоціації $\left(\alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C} \right)$. Це зумовлено тим, що для сильних електролітів, які повністю дисоціюють на іони,

поняття ступеня електролітичної дисоціації втрачає свій зміст, тому коефіцієнт активності f називають ще **уявним ступенем дисоціації**.

$$f = \frac{i-1}{m-1}$$

У сильно розбавлених розчинах електролітів їх протилежно заряджені іони не зазнають значного електростатичного притягання, тому в міру наближення до такого стану, коли $f \rightarrow 1$, значення активності іонів a наближується до значення концентрації електроліту.

Слабкі електроліти.

Слабкі електроліти дисоціюють частково та оборотно – у розчині одночасно містяться недисоційовані молекули та іони. Між молекулами та іонами встановлюється рівновага, яка характеризується константою рівноваги, яку називають **константою електролітичної дисоціації**.



$$K_{\text{дис}} = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}$$

Константа електролітичної дисоціації залежить від природи електроліту та розчинника, а також від температури, і не залежить від концентрації електроліту та його іонів у розчині.

$K_{\text{дис}}$ є характерною величиною для даних електроліту та розчинника і залежить лише від температури. Вона кількісно визначає здатність електроліту до дисоціації на іони і характеризує його силу: чим більша $K_{\text{дис}}$, тим повніше дисоціює електроліт і тим він сильніший.

Для характеристики дисоціації слабого електроліту використовують також ступінь дисоціації α . Значення $K_{\text{дис}}$, C та α зв'язані між собою:

$$C_{\text{дис}} = \alpha \cdot C;$$

для бінарного електроліту $C_{\text{дис}} = [K^+] = [A^-] = \alpha \cdot C$;

тоді рівноважна концентрація недисоційованих молекул $[KA] = C - C_{\text{дис}} = C - \alpha \cdot C = C(1 - \alpha)$.

$$K_{\text{дис}} = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]} = \frac{\alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

Це рівняння дістало назву **закону розведення Оствальда**. Суть його полягає в тому. Що в разі розбавлення розчину його концентрація C зменшується, а ступінь дисоціації α зростає так, що значення $K_{\text{дис}}$ залишається сталим.

Слабкі електроліти, які під час дисоціації здатні утворити більш ніж два іони, дисоціюють ступінчасто. У розчинах таких речовин встановлюються складні рівноваги, в яких беруть участь іони різного складу:



У разі ступінчастої дисоціації електролітів розщеплення за попереднім ступенем завжди відбувається значно більшою мірою, ніж наступними:

$$K_{\text{дис1}} > K_{\text{дис2}}$$

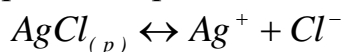
Сумарне рівняння дисоціації сульфідної кислоти:



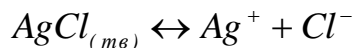
$$K_{\text{дис}} = K_{\text{дис1}} \cdot K_{\text{дис2}}$$

Добуток розчинності.

Рівноважний стан насичених розчинів важкорозчинних електролітів $AgCl_{(мс)} \leftrightarrow AgCl_{(р)}$. Оскільки електроліт важкорозчинний, його насичений розчин є дуже розбавленим, і електроліт у розчині практично повністю дисоціює на іони:



Молекули $AgCl$ у розчині не існують, тому встановлюється рівновага між твердою фазою та іонами у розчині:



У розчинах електролітів стан іонів визначається їх активностями. Тоді константа рівноваги

$$K = \frac{a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}}{a_{AgCl}}$$

$$K \cdot a_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

У дуже розбавлених розчинах $a \rightarrow C$. Тоді наближено можна записати

$$K \cdot a_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = DP$$

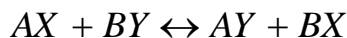
Значення DP не залежить від концентрацій іонів у насиченому розчині, а залежить від природи електроліту та температури.

Для складніших електролітів, наприклад



Реакції обміну в розчинах електролітів.

Реакції обміну

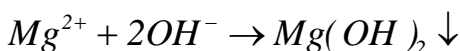
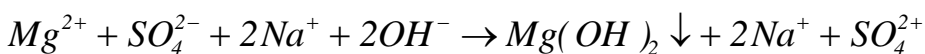
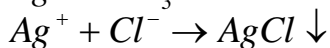
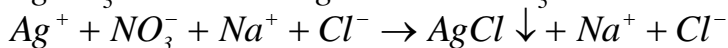
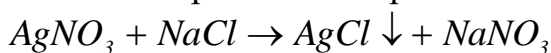


в розчинах електролітів відбуваються тоді, коли іони, що утворились внаслідок дисоціації цих електролітів, сполучаються між собою з утворенням

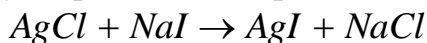
- ✓ важкорозчинних;
- ✓ газоподібних;
- ✓ слабкодисоційованих продуктів.

В іонних рівняннях таких реакцій сильні електроліти записують у вигляді іонів, а слабкі розчинні електроліти, важкорозчинні та газоподібні речовини – у вигляді молекул.

1. Утворення важкорозчинних продуктів.



Трапляються випадки, коли важкорозчинні сполуки наявні як серед вихідних речовин, так і серед продуктів реакції. Рівновага в таких системах зміщена у бік утворення менш розчинного електроліту (порівняти *ДР*):

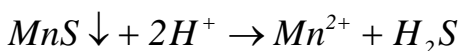
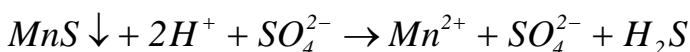
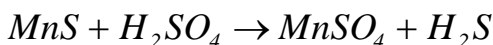


$$ДР(AgCl) = 1,56 \cdot 10^{-10}; \quad ДР(AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

$$ДР(AgCl) > ДР(AgI)$$

Рівновага зміщена в напрямку утворення *AgI*.

Трапляються випадки, коли важкорозчинні сполуки наявні серед вихідних речовин, а серед продуктів реакції – слабкодисоційовані речовини:



Рівновага процесу характеризується константою рівноваги

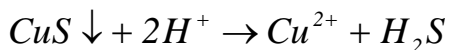
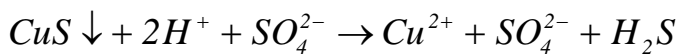
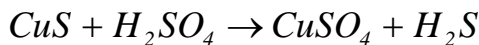
$$K = \frac{[Mn^{2+}] \cdot [H_2S]}{[H^+]^2},$$

яку можна виразити за відомими значеннями констант дисоціації H_2S та добутку розчинності MnS .

$$K = \frac{[Mn^{2+}] \cdot [H_2S] \cdot [S^{2-}]}{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]} = [Mn^{2+}] \cdot [S^{2-}] \cdot \frac{[H_2S]}{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]} = \frac{ДР(MnS)}{K_{дис}(H_2S)}$$

$$K = \frac{10^{-15}}{8,7 \cdot 10^{-22}} \approx 10^6$$

MnS легко розчиняється у сильних кислотах.



Рівновага процесу характеризується константою рівноваги

$$K = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [H_2S]}{[H^+]^2},$$

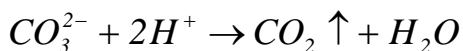
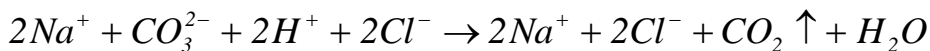
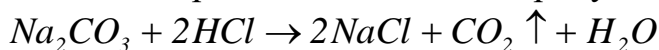
яку можна виразити за відомими значеннями констант дисоціації *H₂S* та добутку розчинності *CuS*.

$$K = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [H_2S] \cdot [S^{2-}]}{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]} = [Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}] \cdot \frac{[H_2S]}{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]} = \frac{ДР(CuS)}{K_{дис}(H_2S)}$$

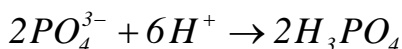
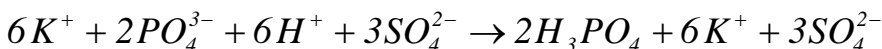
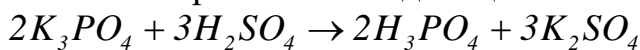
$$K = \frac{4 \cdot 10^{-38}}{8,7 \cdot 10^{-22}} \approx 4,6 \cdot 10^{-17}$$

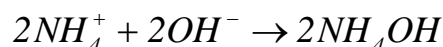
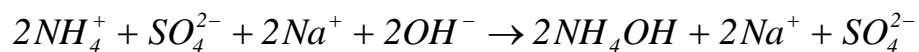
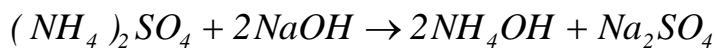
CuS не розчиняється у сильних кислотах.

2. Утворення газоподібних продуктів.



3. Утворення слабкодисоційованих продуктів.

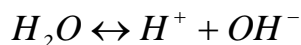




Дисоціація води. Водневий показник.

Електролітична дисоціація молекул води. Йонний добуток води. Водневий показник рН. Кислотно-основні індикатори. Гідроліз солей. Різні випадки гідролізу солей. Йонні та молекулярні рівняння реакцій гідролізу. Визначення реакції середовища розчинів солей.

Вода дуже незначною мірою дисоціює на іони.



Дисоціація води – ендотермічний процес (поглинання теплоти).

Константа рівноваги

$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

За температури 298 К $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$, що свідчить про те, що вода є дуже слабким електролітом, і концентрація молекул, які зазнали розщеплення на іони, дуже незначна порівняно з концентрацією недисоційованих молекул.

$$[H_2O] = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O) \cdot V} = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 55,56 \text{ моль/л}$$

$$K_{\text{дис}} \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = K_e$$

Йонний добуток води K_e є сталою величиною за даної температури. За стандартних умов ($T = 298 \text{ К}$) $K_e = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}$.

$$K_e = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Для характеристики кислотності розчинів запроваджене поняття **водневого показника рН**:

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

Для розбавлених розчинів, коли концентрація $C \rightarrow 0$, коефіцієнт активності $f \rightarrow 1$ і, відповідно, активність $a \rightarrow C$, тому замість активності іонів гідрогену можна використовувати їх концентрації:

$$pH = -\lg [H^+]$$

В нейтральному середовищі

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль / л}$$

$$pH = 7$$

В кислому середовищі

$$[H^+] > [OH^-] = 10^{-7} \dots 1 \text{ моль / л}$$

$$pH < 7$$

В лужному середовищі

$$[H^+] < [OH^-] = 10^{-7} \dots 10^{-14} \text{ моль / л}$$

$$pH > 7$$

Наближено реакцію середовища визначають за допомогою індикаторів, які змінюють свій колір залежно від концентрації іонів гідрогену у розчині.

Кислотно – основні індикатори – слабкі органічні кислоти або основи, які змінюють своє забарвлення в разі перетворення кислотної форми на основну і навпаки.

Індикатор	Кисле середовище	Нейтральне середовище	Лужне середовище
Метилловий - оранжевий	Червоний $pH < 3$	Оранжевий $pH = 3 \dots 4,5$	Жовтий $pH > 4,5$
Фенол - фталейн	Безбарвний $pH < 8$	Блідо – малиновий $pH = 8 \dots 10$	Малиновий $pH > 10$
Лакмус	Червоний $pH < 5$	Фіолетовий $pH = 5 \dots 8$	Синій $pH > 8$

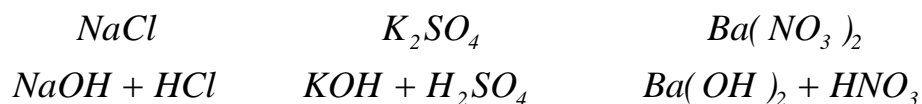
Для кількісного вимірювання pH з точністю до 0,01 використовують pH - метри.

Гідроліз.

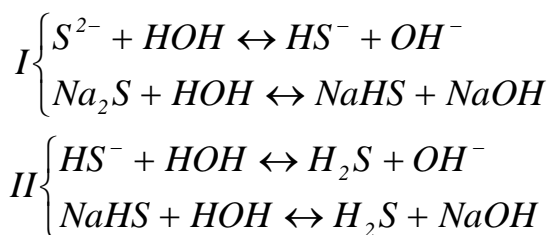
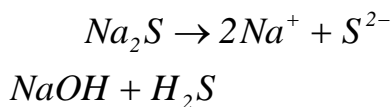
Гідроліз – обмінна реакція речовин з водою, під час якої складові частини речовини сполучаються зі складовими частинами води (H^+ та OH^-).

Солі гідролізують лише тоді, коли іони води зв'язуються іонами солі у слабкі кислоти або слабкі основи. Отже, гідролізу піддаються солі, утворені слабкими кислотами, слабкими основами.

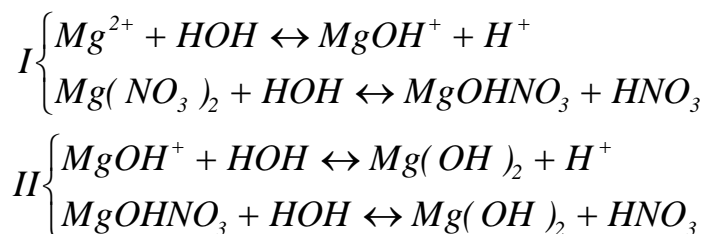
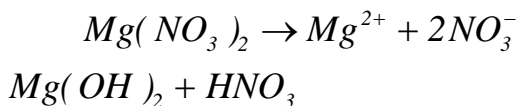
1. Солі сильних кислот та сильних основ гідролізу не піддаються. Середовище розчину нейтральне, $pH = 7$.



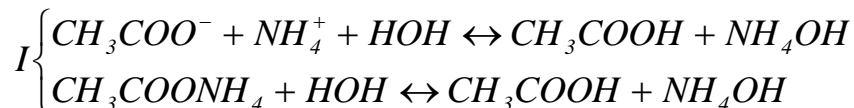
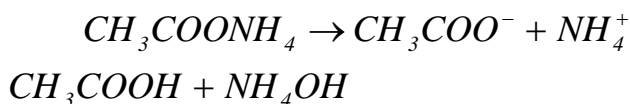
2. Солі сильних основ та слабких кислот гідролізу піддаються. Гідроліз проходить по аніону кислотного залишку (від слабкої кислоти). Середовище розчину лужне, $pH > 7$.



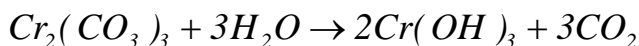
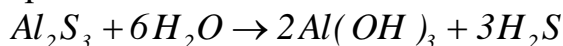
3. Солі слабких основ та сильних кислот гідролізу піддаються. Гідроліз проходить по катіону металу (від слабкої основи). Середовище розчину кисле, $pH < 7$.



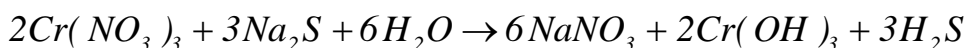
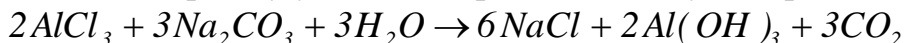
4. Солі слабких основ та слабких кислот гідролізу піддаються. Гідроліз проходить по катіону металу та аніону кислотного залишку (від слабкої основи та слабкої кислоти). Середовище розчину нейтральне, $pH \approx 7$.



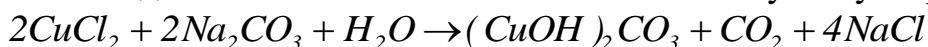
Соли слабких трьохкислотних основ ($Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$) та слабких двохосновних кислот (H_2S , H_2SO_3 , H_2CO_3) гідролізують повністю (в одну стадію) і необоротньо.



Цей тип гідролізу ускладнює реакції обміну між розчинами солей:



Із солей двохкислотних слабких основ за таких умов утворюються основні солі:



Приклади завдань.

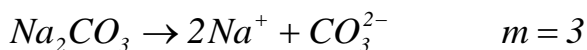
1. Розрахуйте ізотонічний коефіцієнт та уявний ступінь дисоціації електроліта, якщо у 200 г води розчинено 0,53 г карбонату натрію і розчин кристалізується при -273,02 К.

За II законом Рауля для електролітів

$$\Delta T_{зам} = i \cdot K \cdot b(Na_2CO_3) = i \cdot K \cdot \frac{m(Na_2CO_3)}{M(Na_2CO_3) \cdot m(H_2O)} = T_{зам}(H_2O) - T_{зам}(р-ну)$$

$$i = \frac{(T_{зам}(H_2O) - T_{зам}(р-ну)) \cdot M(Na_2CO_3) \cdot m(H_2O)}{K \cdot m(Na_2CO_3)} =$$

$$= \frac{(273,15 \text{ К} - 273,02 \text{ К}) \cdot 106 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ кг}}{1,86 \text{ кг} \cdot \text{К/моль} \cdot 0,53 \text{ г}} = 2,8$$



$$f = \frac{i-1}{m-1} = \frac{2,8-1}{3-1} = 0,9$$

2. Розрахуйте розчинність хлориду аргентуму, $ДР(AgCl) = 1,56 \cdot 10^{-10}$.



$$ДР = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

$$[Ag^+] = x$$

$$[Cl^-] = x$$

$$ДР = x^2; \quad x = \sqrt{ДР} = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

3. Визначити pH розчину $NaOH$ з концентрацією $C = 10^{-2}$ моль / л.
 $pH = -\lg [H^+]$



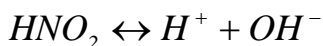
$$[OH^-] = C(NaOH) = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$$

$$pH = -\lg 10^{-12} = 12$$

4. Визначити pH розчину HNO_2 з концентрацією $C = 10^{-2}$ моль / л,
 $K_{\text{дис}} = 5,1 \cdot 10^{-4}$.

$$pH = -\lg [H^+]$$



$$[H^+] = \alpha \cdot C(HNO_2)$$

За законом розведення $K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$, для слабких електролітів припускаємо, що $\alpha \rightarrow 0$.

$$K_{\text{дис}} \approx \alpha^2 \cdot C, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}} = \sqrt{\frac{5,1 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}}} = 0,23$$

$$[H^+] = 0,23 \cdot 10^{-2} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg 2,3 \cdot 10^{-3} = 2,64$$

Лекція 7.

Окислювально – відновні процеси.

Процеси окислення та відновлення. Окислювачі та відновники. Електродний потенціал, його утворення, вимірювання електродних потенціалів.

Стандартні електродні потенціали. Таблиця окислювально-відновних потенціалів. Ряд напруг металів. Напрямок перебігу окислювально-відновних реакцій.

Гальванічний елемент, його електрохімічна схема. Процеси, що відбуваються на електродах при роботі гальванічного елемента. Електрорушійна сила гальванічного елемента.

Залежність електродних потенціалів від температури та концентрації. Формула Нернста.

Електроліз як окислювально-відновний процес. Закони електролізу.

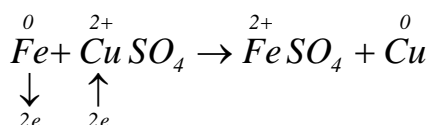
Усі хімічні реакції можна розділити на дві групи:

- ✓ ступені окиснення елементів залишаються незмінними (реакції обміну, гідролізу, дисоціації, тощо);
- ✓ супроводжуються зміною ступенів окиснення елементів (окисно – відновні реакції).

Процеси окиснення та відновлення споріднені між собою. Коли одна речовина віддає електрони і окиснюється, то обов'язково має бути інша, яка приєднує електрони і відновлюється. Обидва процеси відбуваються сумісно.

Окисники – частинки, які приєднують електрони. Процес приєднання електронів – **відновлення**.

Відновники – частинки, які віддають електрони. Процес віддавання електронів – **окиснення**.

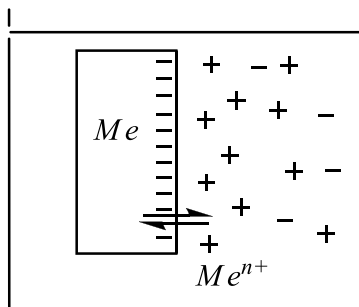


Явища окиснення – відновлення загалом можна розглядати як перенесення електронів від відновника до окисника. У кожній реакції число електронів, відданих відновником, дорівнює числу електронів, приєднаних окисником.

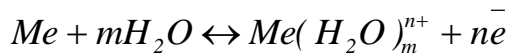
Для кількісної характеристики окисної та відновної здатності речовин використовують електродні потенціали.

→ - перехід металу в розчин, окиснення.

← - осадження металу, відновлення Me^{n+} .



Якщо метал Me занурити у воду, то полярні молекули води внаслідок гідратації поверхні спричинять перехід гідратованих іонів металу в розчин. Металічна поверхня набуде негативного заряду, який створюється залишеними на ній електронами. Внаслідок цього виникне електростатичне притягання між іонами (+), які перейшли в розчин, і поверхнею металу (-). Це перешкоджає подальшому розчиненню металу і виникає зворотній процес – відновлення іонів металу на поверхні до вільного металу:



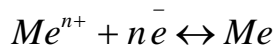
Стан рівноваги залежить від співвідношення між кількістю енергії, потрібної для відщеплення іона від поверхні металу та кількістю енергії, яка виділяється внаслідок гідратації іона.

Частина іонів металу, що перейшли в розчин, не розподіляються по всьому об'єму, а притягуються до протилежно зарядженої поверхні металу і розміщуються біля неї. За рахунок електричних зарядів металу та іонів електроліту з боку розчину на межі метал – розчин утворюється подвійний електричний шар.

Іонні окисно – відновні системи, які реалізуються на металічному провіднику, називають **електродами**.

Різниця електричних потенціалів між металом і розчином визначає **потенціал електрода**. В електродному потенціалі закладена окисно – відновна здатність системи.

Заряд поверхні металу в подвійному електричному шарі може бути як негативним, так і позитивним. Негативний заряд поверхні характерний для металів, іони яких мають високу здатність до переходу в розчин. З підвищенням у розчині концентрації іонів металу Me^{n+} , згідно з принципом Ле Ательє, рівновага



зміщується в бік твердої фази металу. Якщо концентрація іонів Me^{n+} велика, а метал малоактивний, то його іони починають переходити з розчину на поверхню металу. Заряд поверхні металу стає позитивним, а шар розчину, що містить надлишок аніонів, - негативним. Отже, за рахунок зміщення положення електродної рівноваги може змінитися не тільки значення, а й знак потенціалу.

У даному розчиннику електродний потенціал залежить від природи металу, концентрації його іонів у розчині та температури. Ця залежність описується **рівнянням Нернста**:

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

E^0 - стандартний електродний потенціал (потенціал електрода за температури 298 К, тиску газоподібних речовин 101325 Па, концентрації іонів 1 моль/л);

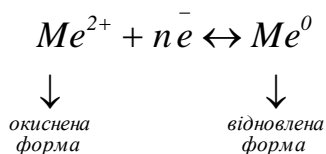
R - універсальна газова стала 8,314 Дж/К моль;

n - кількість електронів у напівреакції;

F - стала Фарадея 96500 Кл/моль;

$a_{ок.ф}$ - активна концентрація окисленої форми;

$a_{відн.ф}$ - активна концентрація відновленої форми.

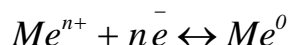


За температури 298 К:

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{a_{ок.ф}}{a_{відн.ф}}$$

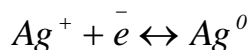
Електроди I роду.

Найпоширенішими є металічні електроди:



Їх потенціал залежить від активності лише одного виду іонів. Стан рівноваги за сталої температури визначається тільки природою металу та активною концентрацією його іонів у розчині.

Наприклад, срібло, занурене у розчин нітрату срібла:



$$E_{Ag^+/Ag^0} = E^0_{Ag^+/Ag^0} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag^0}}$$

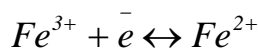
$n = 1$; активність твердого металу є сталою величиною, за стандартної температури (298 К)

$$E_{Ag^+/Ag^0} = E^0_{Ag^+/Ag^0} + 0,0592 \lg a_{Ag^+}$$

Редокс – електроди (окисно – відновні).

На інертному металі (платині чи золоті) відбуваються електродні реакції між іонами металів з різними степенями окиснення або між окисненим та відновленим станами інших речовин у розчині.

Наприклад, платинова пластина, занурена у розчин, що містить іони Fe^{2+} та Fe^{3+} , між якими відбувається реакція



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

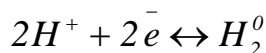
$n = 1$; за стандартної температури (298 К)

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,0592 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Водневий електрод.

Складається з платинової пластини, на поверхню якої нанесено електролітичний осад губчастої платини. Ця пластина занурена в розчин сульфатної кислоти. В електродну посудину пропускають чистий водень.

Газовий водневий електрод можна подати схемою $H^+ / H_2(Pt)$, якій відповідає загальна електродна реакція



Положення рівноваги цієї реакції визначають активність іонів гідрогену в розчині та парціальний тиск газоподібного водню, який насичує розчин. Потенціал водневого електрода

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + 2,3 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}}$$

за температури 298 К та парціальному тиску водню 1 атм

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + 0,0592 \lg a_{H^+}$$

$$E_{H^+/H_2}^0 = 0 \text{ В}$$

$$E_{H^+/H_2} = 0,0592 \lg a_{H^+}$$

$$\lg a_{H^+} = -pH$$

$$E_{H^+/H_2} = -0,0592 \text{ pH}$$

Гальванічні елементи.

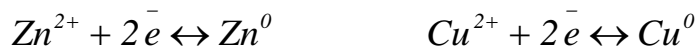
Процеси окиснення і відновлення, які завжди відбуваються одночасно, можна провести за відсутності безпосереднього контакту між відновником та окисником, тобто в умовах просторового їх розділення. При цьому електрони переходять від відновника до окисника не безпосередньо, а через металічний провідник, створюючи електричний струм.

Гальванічні елементи – пристрої, призначені для безпосереднього перетворення енергії хімічної реакції на електричну.

Гальванічний елемент **Даніеля – Якобі** складається з цинкової пластини, зануреної у розчин $ZnSO_4$, та мідної пластини, зануреної у розчин $CuSO_4$. Розчини електролітів ($ZnSO_4, CuSO_4$) розділяють електрохімічним ключем, який

перешкоджає їхньому змішуванню, але забезпечує можливість переходу іонів з одного розчину в інший.

Якщо зовнішнє коло розімкнене, цинковий та мідний електроди перебувають у стані рівноваги:



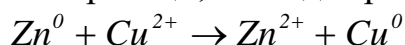
Внаслідок цього на них виникають подвійні електричні шари і певні електродні потенціали. Ці потенціали різні, оскільки здатність віддавати електрони і переходити в розчин цинку та міді не однакова. Більш здатний до віддавання електронів цинк.

Якщо електроди з'єднати металічним провідником, електрони почнуть переходити з більш негативного цинкового електрода на мідний. Це спричинює зміщення рівноваги:



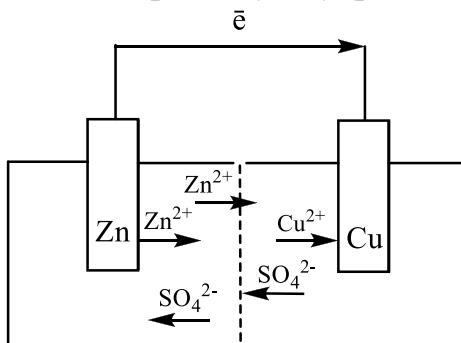
При замкненому зовнішньому колі в гальванічному елементі окислюється металічний цинк (утворені іони цинку переходять у розчин), на мідному електроді відбувається відновлення іонів міді (осаджується металічна мідь).

Сумарне рівняння окисно-відновної реакції, яка є джерелом електричного струму:



Внаслідок перебігу процесів на цинковому електроді катіони Zn^{2+} переходять у розчин і створюють у ньому надлишковий позитивний заряд, а біля мідного розчин, навпаки, збіднюється на катіони міді Cu^{2+} і має негативний заряд (за рахунок аніонів SO_4^{2-}). Електричне поле, що виникає, спричинює рух катіонів розчину (Zn^{2+} , Cu^{2+}) до мідного електрода, а аніонів (SO_4^{2-}) – від мідного електрода до цинкового. Внаслідок такого переміщення зарядів розчини біля електродів залишаються електронейтральними.

Під час роботи гальванічного елемента електричний струм у зовнішньому колі створюється спрямованим рухом електронів, у внутрішньому – іонів.



У будь-якій електрохімічній системі назви електродів визначають за характером окисно-відновних процесів, які на них відбуваються.

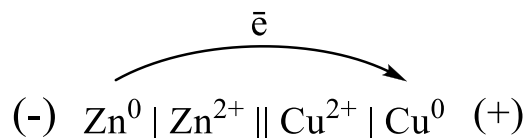
|| **Анод** – електрод, на якому відбувається процес окиснення і який надсилає електрони в зовнішнє коло елемента.

У гальванічному елементі він має негативний заряд.

|| **Катод** – електрод, на якому відбувається процес відновлення, і який приєднує електрони.

У гальванічному елементі він має негативний заряд.

Схема роботи гальванічного елемента Даніеля – Якобі:



Електрорушійна сила (*ЕРС*) – сила, завдяки якій відбувається переміщення електронів у зовнішньому колі елемента. Для точного вимірювання *ЕРС* гальванічного елемента потрібні спеціальні пристрої і такі умови, щоб у ньому практично не створювався електричний струм. Корисна робота, яку можна виконати за рахунок енергії хімічної реакції, залежить від її швидкості: вона максимальна в разі повільного, оборотнього перебігу реакції. Отже, корисна робота гальванічного елемента залежить від сили струму, який від нього відбирають. Цього досягають збільшенням опору вимірювального приладу. Тоді силу струму можна зменшити до мінімуму, швидкість реакції буде нескінченно малою, корисна робота – максимальною.

$$A_{max} = n \cdot F \cdot EPC$$

n - кількість електронів;

F - стала Фарадея. ($F = n \cdot N_A = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 96485 \text{ Кл/ моль}$, заряд 1 моль електронів, оскільки для окиснення або відновлення 1 моль еквівалентів будь-яких частинок потрібно віддати або приєднати 1 моль електронів).

За сталих температури і тиску максимальна корисна робота

$$A_{max} = -\Delta G = n \cdot F \cdot EPC$$

Отже, *ЕРС* гальванічного елемента характеризує максимальну корисну роботу, яку може виконати система в разі оборотнього перебігу в ній даної хімічної реакції.

Якщо концентрації речовин, які беруть участь у реакції за стандартних умов дорівнюють 1 моль/л, то *ЕРС* елемента називають його **стандартною електрорушійною силою** EPC^0 :

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot EPC^0$$

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$$

Рівняння, що відображає зв'язок стандартної електрорушійної сили гальванічного елемента з константою рівноваги його окисно-відновної реакції:

$$R \cdot T \cdot \ln K = n \cdot F \cdot EPC^0$$

$$\ln K = \frac{n \cdot F}{R \cdot T} EPC^0$$

EPC гальванічного елемента визначають як різницю електродних потенціалів:

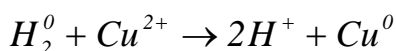
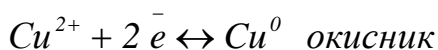
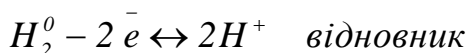
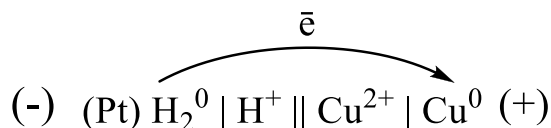
$$EPC = E_{ок} - E_{відн}$$

$$EPC^0 = E_{ок}^0 - E_{відн}^0$$

Вимірювання електродних потенціалів.

Абсолютні значення електродних потенціалів визначити неможливо, тому їх вимірюють відносно стандартного водневого електрода, потенціал якого умовно прийнято за нуль ($E_{H^+/H_2}^0 = 0 \text{ В}$).

Для експериментального визначення електродних потенціалів вимірюють EPC гальванічного елемента, одним електродом якого є досліджуваний, а другим – водневий. EPC , яка при цьому виникає, дорівнює потенціалу досліджуваного електрода.



$$EPC^0 = E_{ок}^0 - E_{відн}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{H^+/H_2}^0 = 0,34 \text{ В} - 0 \text{ В} = 0,34 \text{ В}$$

Напрямок перебігу окисно-відновних реакцій.

Реакція проходить самодовільно, якщо

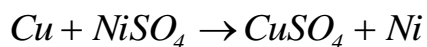
$$EPC = - \frac{\Delta G}{n \cdot F} = E_{ок} - E_{відн} > 0 \text{ В}$$

Кожний з потенціалів відповідає певній рівновазі між окисненою та відновленою формами речовини, тому будь-яка з цих пар може бути як окисником, так і відновником.

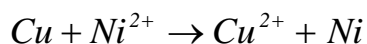
Відновна здатність відновленої форми елемента тим вища, чим менше значення має електродний потенціал відповідної напівреакції.

Окислювальна здатність окисненої форми елемента тим вища, чим більше значення має електродний потенціал відповідної напівреакції.

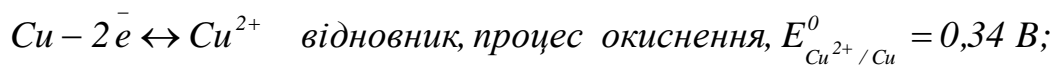
Наприклад, потрібно визначити, чи можна іонами Ni^{2+} окиснити металічну мідь за реакцією



В іонній формі



Записуємо загальну окисно-відновну реакцію у вигляді двох електронно-іонних напівреакцій, які відповідають окисненню відновника і відновленню окисника:



Розрахуємо EPC :

$$EPC^0 = E_{ок}^0 - E_{відн}^0 = E_{Ni^{2+}/Ni}^0 - E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = -0,25 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = -0,59 \text{ V} < 0$$

Отже, реакція не проходить самочинно.

Корозія металів.

Корозія – процес мимовільного руйнування металів та їхніх сплавів під впливом навколишнього середовища. Внаслідок корозії відбувається перехід атомів металу з його кристалічної ґратки у сполуки з компонентами середовища. Це призводить до зменшення маси металу та погіршення багатьох його властивостей, зокрема міцності. Корозія найхарактерніша для металів, які трапляються в природі не в саморідному стані, а у вигляді хімічних сполук, що входять до складу мінералів та руд. Добування металів із стійких природних сполук потребує затрат великої кількості енергії. Навпаки, внаслідок корозійного руйнування метали знову переходять в оксиди, сульфіді, карбонати та інші сполуки, які термодинамічно стійкіші, ніж чисті метали. Перебіг процесів корозії відбувається мимовільно.

Корозія відбувається на межі поділу фаз метал – середовище і належать до окисно-відновних гетерогенних процесів. Вона може відбуватися у газах, в атмосфері, у воді, органічних розчинниках за хімічним та електрохімічним механізмами.

Хімічна корозія реалізується в неелектролітах та сухих газах. Відбувається за законами гетерогенних хімічних реакцій. До хімічної корозії належать процеси окиснення металів агресивними газами за високих температур. При цьому електродні процеси на межі поділу фаз не виникають, а передача електронів від відновника до окисника відбувається безпосередньо під час зіткнення учасників взаємодії. Отже, цей вид корозії відбувається внаслідок взаємодії металів з агресивним неструмопровідним середовищем і не супроводжується виникненням у системі електричного струму.

У разі хімічної корозії метал руйнується під дією O_2, H_2S, SO_2, Hal_2 та інших газів за відсутності на поверхні вологи. На поверхні металу утворюються плівки продуктів корозії – оксидів, сульфідів, галогенідів тощо.

Електрохімічна корозія – найпоширеніший і найнебезпечніший вид корозійного руйнування металів, які перебувають у контакті з розчинами електrolітів (на повітрі, у ґрунті, у розчинах тощо).

Між металом та його іонами у розчині встановлюється рівновага:



яка визначає електродний потенціал напівреакції. Стан рівноваги може зберігатися нескінченно довго за умови, що метал перебуває у стані рівноваги з власними іонами в розчині. Втрати металу відсутні.

Якщо в розчині разом з іонами металу, які виконують функцію окисників, перебувають частинки (іони або молекули), які також здатні бути окисниками (відбирати електрони і відновлюватись), рівновага буде зміщуватись в бік утворення іонів металу, що і спричиняє корозію.

Наприклад, контакт Fe з розчинами HCl, H_2SO_4 . Окисником є іони H^+ . Для перебігу зазначених реакцій потрібно, щоб рівноважний потенціал водневого електрода був більший за потенціал металевого ($E_{ок} > E_{відн}$):

$$E_{H^+/H_2} > E_{Fe^{2+}/Fe}$$

Якщо окисником є розчинений у воді кисень (O_2), то **анодний** процес (окиснення):



а **катодний** процес – відновлення молекул кисню (O_2):

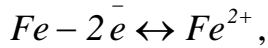


Окисниками можуть бути також інші частинки з потенціалами, більшими за потенціал металу.

У реальних умовах використовуються і піддаються корозії технічні метали, що містять домішки інших металів та їхніх сполук. Порівняно з чистими металами вони кородують значно швидше, що зумовлено роботою гальванічних пар. Корозійні гальванічні пари виникають у разі контакту двох різних металів з розчином електроліту або контакту металу з його сполукою, яка має металічну провідність. Електричний струм у металі зумовлений рухом електронів, а в розчині – рухом катіонів від анодної ділянки (-) до катодної (+) та аніонів від катодної ділянки (+) до анодної (-). При цьому корозії піддаються анодні ділянки, а катодні не руйнуються.

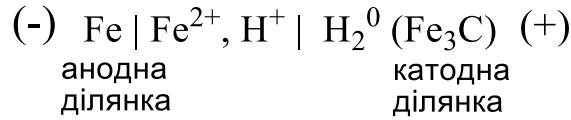
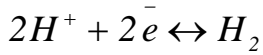
Схема корозії сталі (залізо контактує з цементитом Fe_3C):

під час корозії Fe поводить себе як активний партнер гальванічної пари і переходить у розчин у вигляді катіонів з утворенням анодної ділянки (-):

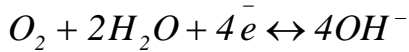


електрони рухаються в бік цементиту – катодна ділянка (+).

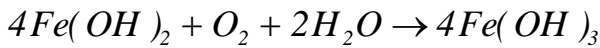
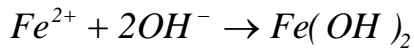
При $pH < 7$ на цементиті відновлюються іони H^+ :



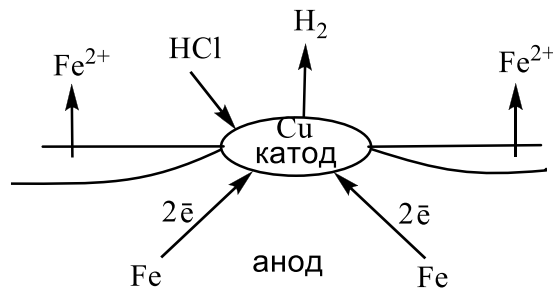
При $pH > 7$ на цементиті відновлюється розчинений у воді кисень:



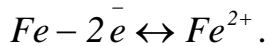
Іони Fe^{2+} , що утворилися на анодних ділянках, сполучаються з іонами OH^- , що утворилися на катодних ділянках:



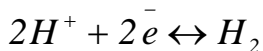
Корозійний елемент, який складається з заліза з вкрапленнями міді:



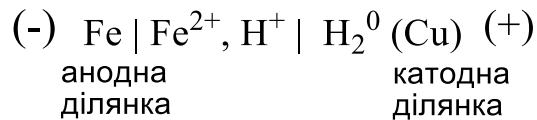
Fe є анодом, що розчиняється з утворенням Fe^{2+} :



Катодом є мідні домішки, на яких відновлюються іони H^+ за рахунок приєднання електронів, відданих залізом під час іонізації:



Електрохімічний ланцюг такого корозійного елемента:



Можливість мимовільного перебігу корозійного процесу, внаслідок якого руйнується основний метал – залізо, визначається:

$$E_{H^+/H_2} > E_{Fe^{2+}/Fe}$$

Швидкість корозії залежить від складу кородуючого металу, наявності в ньому домішок, механічних напруг, стану поверхні, складу електроліту. Підвищення концентрації окисника (H^+ або O_2), а також іонів Cl^- , Br^- , CN^- та інших, які зв'язують іони металу в комплекси і підвищують електропровідність електроліту, сприяє перебігу електрохімічної корозії.

Методи захисту металів від корозії.

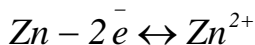
1. За допомогою зміни властивостей металів.

Грунтується на спрямованому модифікуванні хімічного складу конструкційних металів і нанесення на їхню поверхню *ізолювальних плівок*. Наприклад, легування сталей. Нержавіючі сталі містять хром, здатний утворювати пасивуючі оксидні плівки. Ізолювальні неметалічні покриття можуть бути неорганічними (можна створювати перетворення поверхневого шару металу на хімічні сполуки, які ефективно перешкоджають контакту металу з агресивними середовищами) та органічними (мастила, лакофарбові покриття, гума, ебоніт).

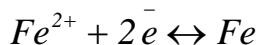
Металеві плівки – ефективний захист металів від корозії. Відносно основного металу їх розрізняють:

✓ *катодні покриття*. До них належать покриття, потенціали яких у даному середовищі більші за потенціал металу (менш активні) Sn , Cu , Ni , Ag на вуглецевих або низьколегованих сталях. Їх дія зумовлена механічною ізоляцією металовиробів.

✓ *анодні покриття*. Їхні потенціали менші за потенціал основного металу. Їх дія зумовлена не тільки механічним екрануванням, а й можливістю протекторного захисту оголених ділянок поверхні. Наприклад, цинк на поверхні заліза: цинк, як більш активний метал, у гальванічному елементі із залізом виконує роль анода



Електрони переходять на залізо, що перебуває у безпосередньому контакті з цинком:



Корозія заліза не відбувається.

2. За допомогою зміни властивостей середовища.

Досягається вилученням чи зменшенням вмісту в середовищі агресивних компонентів або за допомогою інгібіторів корозії.

До найпоширеніших агресивних компонентів належать O_2 та H^+ . Концентрацію кисню зменшують за допомогою нагрівання, барботування інертного газу, додавання відновників (Na_2S , SO_2 , ін.)

Середовище нейтралізують, оскільки часто найбільша швидкість корозії спостерігається в кислих або лужних середовищах.

Інгібітори – спеціальні хімічні речовини, які додають у малих кількостях до середовища і набагато знижують швидкість корозії.

3. Електричні методи:

✓ **катодний**. Полягає в тому, що металоконструкції приєднують до негативного полюса зовнішнього джерела струму (перетворюють на катод). До позитивного полюса приєднують електрод з малоцінного металу, який виконує роль анода.

Внаслідок цього для металу, що захищається, рівновага $Me^{n+} + n\bar{e} \leftrightarrow Me$ зміщується в бік металу, і його корозія припиняється.

✓ **протекторний**. Негативний потенціал на металічну конструкцію подається не від джерела постійного струму, а за рахунок використання більш активного металу як анода (*Zn, Mg*).

✓ **анодний**. Полягає в накладанні на метал позитивного потенціалу від джерела струму. Метал, який захищають, окислюється і на його поверхні утворюється захисна плівка. Цей метод можна застосовувати лише для металів та сплавів, які здатні за даних умов до пасивації.

Електроліз.

Під час пропускання постійного електричного струму крізь розчин або розплав електроліту на електродах відбуваються окисно-відновні процеси перетворення складових електрохімічної системи на продукти їх окиснення та відновлення.

Електроліз складається з:

✓ **катодного** процесу, який відбувається на негативно зарядженому електроді. На катоді зосереджуються електрони, які він віддає на відновлення частинок – окисників розчину або розплаву електроліту.

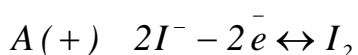
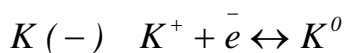
✓ **анодного** процесу, який відбувається на позитивно зарядженому електроді. На аноді окиснюються частинки – відновники, віддаючи йому свої електрони.

Обидва процеси пов'язані між собою – скільки електронів приймають частинки на катоді під час відновлення, стільки електронів віддають частинки під час окиснення на аноді.

Розглянемо електроліз розплаву йодиду калію з інертними електродами. У розплаві йодид калію перебуває у дисоційованому стані:



Під час електролізу катіони K^+ переміщуються до катода, а аніони I^- - до анода.



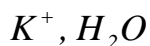
Отже під час електролізу розплаву йодиду калію на катоді виділяється металічний калій, на аноді – вільний йод.

Розглянемо електроліз водного розчину йодиду калію з інертними електродами. У водному розчині йодид калію перебуває у дисоційованому стані:



Складемо послідовні електродно-йонні рівняння напівреакцій, які можуть відбуватися на електродах, і зазначимо відповідні їм електродні потенціали. Порівняємо окремо потенціали частинок в катодному та анодному просторі між собою і виберемо найімовірніший процес:

Катод (-)



Анод (+)



На катоді відбувається процес відновлення окисників. Чим більший електродний потенціал напівреакції, тим сильнішим окисником є частинка. Отже, на катоді проходить процес з більшим електродним потенціалом.

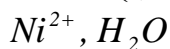
На аноді відбувається процес окиснення відновників. Чим менший електродний потенціал напівреакції, тим ефективнішим відновником є частинка. Отже, на аноді проходить процес з меншим електродним потенціалом.

Розглянемо електроліз водного розчину сульфату нікелю з інертними електродами. У водному розчині сульфат нікелю перебуває у дисоційованому стані:



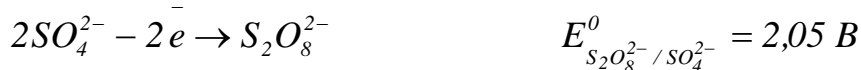
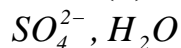
Складемо послідовні електродно-йонні рівняння напівреакцій, які можуть відбуватися на електродах, і зазначимо відповідні їм електродні потенціали. Порівняємо окремо потенціали частинок в катодному та анодному просторі між собою і виберемо найімовірніший процес:

Катод (-)

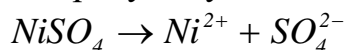




Анод (+)

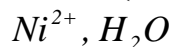


Розглянемо електроліз водного розчину сульфату нікелю з нікелевим анодом. У водному розчині сульфат нікелю перебуває у дисоційованому стані:

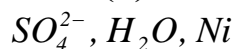


Складемо послідовні електродно-йонні рівняння напівреакцій, які можуть відбуватися на електродах, і зазначимо відповідні їм електродні потенціали. Порівняємо окремо потенціали частинок в катодному та анодному просторі між собою і виберемо найімовірніший процес:

Катод (-)



Анод (+)



Отже, електроліз водного розчину сульфату нікелю з нікелевим анодом полягає в розчиненні матеріалу анода (нікелю) та відновлення йонів нікелю на катоді.

Закони Фарадея

(кількісні закони електролізу).

Перший закон:

маса речовини, що утворилась внаслідок електролізу, прямо пропорційна кількості пропущеного крізь систему електричного струму

$$m = k \cdot q$$

m - маса речовини, що виділилась на електроді;
 k - коефіцієнт пропорційності, електрохімічний еквівалент;
 q - кількість електрики.

$$q = I \cdot \Delta t$$

I - сила струму;

$\Delta t = t_2 - t_1$ - тривалість процесу електролізу.

$$q = n \cdot F$$

n - кількість еквівалентів речовини;

F - стала Фарадея.

$$I \cdot (t_2 - t_1) = n \cdot F$$

$$n = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{Z} X\right)};$$

$M\left(\frac{1}{Z} X\right)$ - молярна маса еквівалентів.

$$I \cdot (t_2 - t_1) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{Z} X\right)} \cdot F$$

Другий закон:

маси різних речовин, які утворилися внаслідок пропускання однієї й тієї самої кількості електричного струму, відносяться між собою, як їх еквівалентні маси.

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{E_r(A)}{E_r(B)}$$