

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

Г. І. ГУРІНА

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання
освітнього рівня «бакалавр» за спеціальністю
194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології)*

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2019

Гуріна Г. І. Загальна хімія : конспект лекцій (для студентів 1 курсу денної і заочної форм навчання освітнього рівня «бакалавр» за спеціальністю 194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології) / Г. І. Гуріна; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019. – 68 с.

Автор: Г. І. Гуріна

Рецензент

О. О. Мураєва, канд. хім. наук, доцент Харківського національного університета міського господарства імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 8 від 20.03.2019.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| Вступ..... | 4 |
| 1 Основні закони і поняття хімії..... | 5 |
| 2 Основні класи неорганічних сполук..... | 9 |
| 3 Будова атома..... | 22 |
| 4 Періодичний закон та періодична система елементів Менделєєва. Енергія іонізації. Спорідненість до електрона. Електронегативність.... | 28 |
| 5 Хімічний зв'язок. Просторова конфігурація молекул..... | 30 |
| 6 Міжмолекулярна взаємодія..... | 36 |
| 7 Хімічна термодинаміка..... | 37 |
| 8 Основи хімічної кінетики..... | 40 |
| 9 Хімічна рівновага. Принцип Ле-Шательє..... | 43 |
| 10 Розчини електролітів..... | 44 |
| 11 Іонний добуток води. Водневий показник..... | 46 |
| 12 Гідроліз солей..... | 47 |
| 13 Окисно-відновні реакції..... | 48 |
| 14 Корозія металів і захист металів від корозії..... | 52 |
| Список рекомендованої літератури..... | 67 |

ВСТУП

Лекційний курс з дисципліни «Загальна хімія» розроблений для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання освітнього рівня «бакалавр» за спеціальністю 194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології. Мета курсу – надати студентам необхідні знання для формування компетентностей, що відповідають освітній програмі спеціальності.

Хімія як природнича наука становить теоретичну основу галузей знань про зв'язок складу, будови і властивостей матеріалів. Для студентів спеціальності «Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології» опанування фундаментальною дисципліною «Загальна хімія» є умовою успішного оволодіння знаннями зі спеціальних дисциплін і отримання якісної освіти.

Вивчення хімії спрямоване на засвоєння студентами провідних теорій, законів, понять, фактів про склад, будову, властивості речовин і закономірності перебігу хімічних реакцій; на формування вмінь проводити хімічні розрахунки; на здобуття спеціальних навичок поведінки з речовинами, на планування і проведення хімічного експерименту з дотриманням правил техніки безпеки тощо.

Лекційний курс, згідно з робочою програмою навчальної дисципліни «Загальна хімія», включає 14 тем: 1. Основні поняття та закони хімії 2. Основні класи неорганічних сполук 3. Будова атома 4. Періодичний закон та періодична система елементів Менделєєва. Енергія іонізації. Спорідненість до електрона. Електронегативність. 5. Хімічний зв'язок. Просторова конфігурація молекул 6. Міжмолекулярна взаємодія 7. Хімічна термодинаміка 8. Основи хімічної кінетики 9. Хімічна рівновага. Принцип Ле-Шательє 10. Розчини електролітів 11. Іонний добуток води. Водневий показник 12. Гідроліз солей 13. Окисно-відновні реакції 14. Корозія металів і захист металів від корозії.

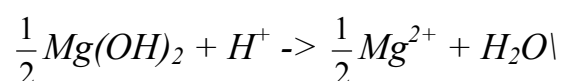
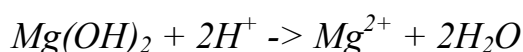
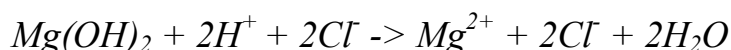
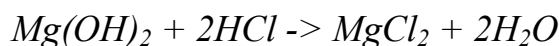
Конспект лекцій призначений допомогти студентам у вивченні дисципліни при навчанні в умовах кредитно-модульної системи, що потребує від студента виконання значного обсягу самостійної роботи в процесі опанування навчальної дисципліни та підготовки до різних форм контролю – поточного, модульного, підсумкового.

1 ОСНОВНІ ЗАКОНИ І ПОНЯТТЯ ХІМІЇ

Еквівалент. Фактор еквівалентності. Закон еквівалентів

Еквівалент – реальна або умовна частинка речовини, яка в певній хімічній реакції взаємодіє з одним атомом чи іоном водню, або заміщує його.

Наприклад:



Число $\frac{1}{2}$ називають **фактором еквівалентності речовини** і записують $f_{\text{екв}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2}$. В загальному випадку $f_{\text{екв}}(\text{X})$.

Фактор еквівалентності показує яка частка реальної частинки речовини еквівалентна одному іону водню (H) (у кислотно-основних реакціях) або – одному прийнятому чи відданому електрону (в окисно-відновних реакціях).

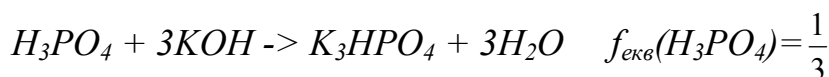
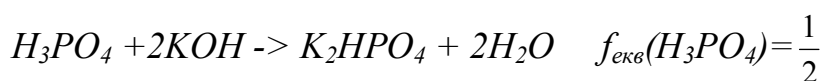
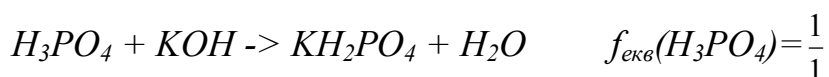
Фактор еквівалентності складних речовин

Фактор еквівалентності кислот $f_{\text{екв}}(\kappa\text{-}m)$ – величина обернена числу іонів водню, які приймають участь в реакції.

$$f_{\text{екв}}(\kappa\text{-}m) = \frac{1}{N(\text{H}^+)}$$

де $N(\text{H}^+)$ – число іонів водню, що приймають участь в реакції.

Наприклад:

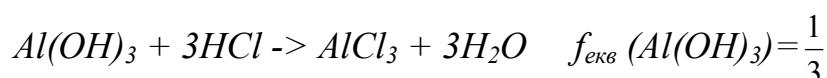
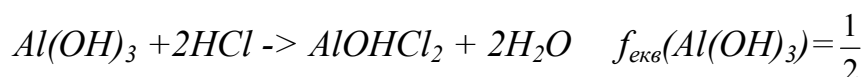
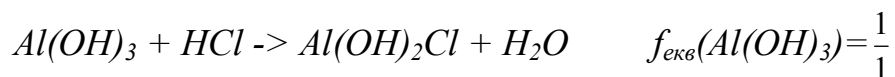


Фактор еквівалентності основ $f_{екв}(основ)$ – величина обернена числу гідроксогруп (ОН) що приймають участь у реакції.

$$f_{екв}(основ) = \frac{1}{N(OH^-)},$$

де $N(OH^-)$ – число гідроксогруп, що приймають участь в реакції.

Наприклад:



Фактор еквівалентності солей $f_{екв}(солі)$ – величина обернена добутку числа атомів металу на його ступень окиснення.

$$f_{екв}(солі) = \frac{1}{N(Me) \cdot C.O.},$$

де $N(Me)$ – число атомів металу в солі, а $C.O.$ – ступень окиснення цього металу.

Наприклад:

$$f_{екв}(Ca_3^{+2} (PO_4)_2) = \frac{1}{3 \cdot 2} = \frac{1}{6}$$

Фактор еквівалентності оксиду $f_{екв}(оксиду)$ – величина обернена добутку числа атомів елементу на його ступень окиснення.

$$f_{екв}(оксиду) = \frac{1}{N(E) \cdot C.O.},$$

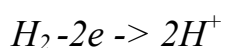
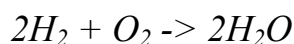
де $N(E)$ – число атомів елементу в оксиді, а $C.O.$ – ступень окиснення цього елементу.

Наприклад:

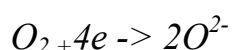
$$f_{екв}(P_2^{+5} O_5) = \frac{1}{2 \cdot 5} = \frac{1}{10}.$$

Фактор еквівалентності складних речовин

Прості речовини вступають лише в реакції ОВР, тому їх фактор еквівалентності – величина обернена числу відданих чи прийнятих електронів.



$$f_{екв}(H_2) = \frac{1}{2}$$



$$f_{екв}(O_2) = \frac{1}{4}$$

Молярна маса еквівалента речовини

Молярна маса еквівалента речовини дорівнює добутку молярної маси цієї речовини на її фактор еквівалентності:

$$M(екв) = f_{екв}(x) * M(x).$$

Молярний об'єм еквівалента газоподібної речовини

Дорівнює добутку молярного об'єму на фактор еквівалентності газоподібної речовини в даній реакції.

$$V_m(екв) = f_{екв}(x) * V_m$$

Кількість речовини еквівалента

Відношення маси речовини до молярної маси еквівалента цієї речовини.

$$V(екв) = \frac{m(x)}{M(екв.(x))}$$

Якщо газоподібне:

$$V(екв) = \frac{V(x)}{V_m(екв.(x))}$$

$$V(екв) = \frac{v(x)}{f_{ЭКВ}(x)}$$

Закон еквівалентів

Ріхтер, 1803: Маси реагуючих речовин відносяться між собою як їх молярні маси еквівалентів

$$1) \frac{m(x)}{m(y)} = \frac{M_{екв}(x)}{M_{екв}(y)} \quad 2) \frac{V(x)}{m(y)} = \frac{V_{m/екв}(x)}{M_{екв}(y)} \quad 3) \frac{V(x)}{V(y)} = \frac{V_{m/екв}(x)}{V_{m/екв}(y)}$$

Об'єднаний закон газового стану. Універсальна газова стала. Рівняння Клапейрона-Менделєєва

Для здійснення розрахунків пов'язаних з участю газоподібних речовин, часто використовують об'єднаний закон газового стану.

$$\boxed{\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p V}{T} = \frac{101325 \text{ Па} * 22,4 \text{ л} / \text{моль}}{273 \text{ К}}}, \text{ при } \nu = 1 \text{ моль}$$

$$\boxed{RT = PV}$$

$$\boxed{pV = \nu RT} \text{ – рівняння Клапейрона-Менделєєва}$$

Основні способи вираження концентрації розчинів

Вміст розчиненої речовини у розчині прийнято характеризувати його концентрацією. Розрізняють масові і об'ємні способи вираження концентрації розчину.

Масові способи:

а) **масова частка** показує яка маса розчиненої речовини міститься у 100 г розчину:

$$\omega(x) = \frac{m(x)}{m(\text{роз} - \text{ну})}; \quad \omega(x) = \frac{m(x)}{m(\text{роз} - \text{ну})} * 100\%$$

б) **молярна концентрація** показує скільки молів речовини вміщується в одному кілограмі розчинника:

$$b(x) = \frac{\nu(x)}{m(\text{роз} - \text{ка})}; \quad \text{якщо розчинник} - \text{H}_2\text{O}, \text{ то } b(x) = \frac{\nu(x)}{m(\text{H}_2\text{O})}$$

Об'ємні способи:

а) **молярна концентрація** показує скільки молів речовини міститься в одному літрі розчину:

$$c(x) = \frac{\nu(x)}{V(\text{роз} - \text{ну})} = \frac{m(x)}{M(x) * V(\text{роз} - \text{ну})};$$

б) **молярна концентрація еквівалента** показує яка кількість речовини еквівалентів вміщується в одному літрі розчину:

$$c_{екв}(x) = \frac{v_{екв}(x)}{V(роз-ну)} = \frac{m(x)}{M_{екв}(x) * V(роз-ну)} ; \frac{V_{роз-ну}(x)}{V_{роз-ну}(y)} = \frac{c_{екв}(y)}{c_{екв}(x)}$$

2 ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

На сьогодні відомо понад 10 млн. сполук, серед яких понад 100 тис. – неорганічні. Для зручності вивчення їх класифікують – об'єднують у групи, залежно від будови та властивостей. Знаючи властивості класу, можна легко перенести їх на окремих представників.

Класифікація неорганічних речовин

Усі відомі речовини умовно можна розділити на *прості та складні*. *Простих* речовин (з урахуванням алотропних модифікації) відомо біля 400. Усі *прості* речовини поділяють на *метали і неметали*. *Складні* речовини можуть мати *неорганічну або органічну* природу. Неорганічні речовини класифікують за кількістю елементів, що утворюють сполуки – двоелементні (бінарні), триелементні та багатоелементні.

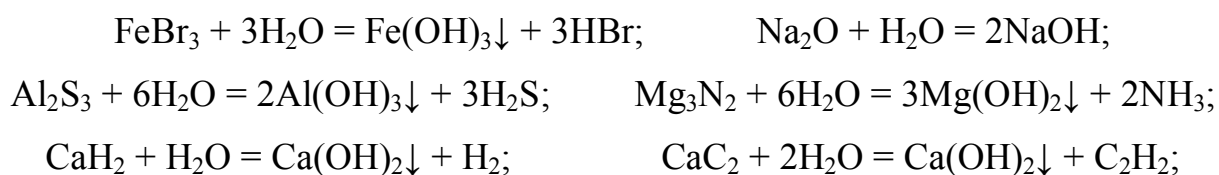
Бінарні – сполуки утворені атомами двох елементів. Сполуки металів із неметалами класифікують за типом неметалу (табл. 1). Сполуки металів з металами називають *інтерметалічними* (інтерметалідами).

Таблиця 1 – Класифікація бінарних сполук за типом неметалу

| Неметал | Клас | Формула | Назва |
|--------------|----------------------|---|----------------------------------|
| F, Cl, Br, I | галогеніди | KF, FeBr ₃ | калій фторид, ферум (III) бромід |
| O | оксиди, пероксиди | CaO, Na ₂ O ₂ | кальцій оксид, натрій пероксид |
| S, Se, Te | халькогеніди | ZnS, Li ₂ Se | цинк сульфід, літій селенід |
| N, P, As | пніктогеніди | Na ₃ N, Mg ₃ P ₂ | натрій нітрид, магній фосфід |
| C | карбіди | CaC ₂ , Al ₄ C ₃ | кальцій карбід, алюміній карбід |
| Si | силіциди | Mg ₂ Si | магній силіцид |
| B | бориди | Ca ₃ B ₂ | кальцій борид |
| H | гідриди | NaN | натрій гідрид |

Найважливішими бінарними сполуками є галогеніди, які можна розглядати як солі відповідних безоксигенових кислот та оксиди.

Гідроліз бінарних сполук веде до утворення відповідних гідрогеновмісних сполук неметалів та гідроксидів:



Гідроліз деяких бінарних сполук відбувається необоротно.

Триелементними сполуками є основи, кислоти і деякі солі. *Багатоелементними* – комплексні сполуки, серед яких виділяють основи, кислоти, солі та неелектроліти.

Прості речовини. Метали і неметали

Поділ простих речовин на метали і неметали обумовлений різницею будови атомів.

У Періодичній системі Д.І. Менделєєва неметали розміщені в правій верхній частині над діагоналлю В – At, метали – під нею. Елементи, розміщені біля діагонали виявляють амфотерні властивості.

При переході до кожного наступного елемента в головній підгрупі або періоді Періодичної системи спостерігається плавна зміна металічних і неметалічних властивостей

Оксиди

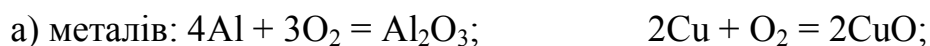
Серед складних неорганічних речовин виділяють оксиди, гідроксиди, кислоти, солі та комплексні сполуки.

Оксиди – складні речовини, що складаються з двох елементів, один з яких Оксиген у ступені окиснення -2 . В оксидах не існує зв'язку між атомами Оксигену. Сполуки, у яких є такий зв'язок, називають *пероксидами*, ступінь окиснення Оксигену у них -1 , їх відносять до класу солей гідроген пероксиду H_2O_2 .

Хімічну (систематичну назву) оксидів складають з двох слів: перше – назва елемента у називному відмінку, друге – оксид. Якщо елемент може утворювати кілька оксидів, то у назві оксиду, після назви елемента вказують у дужках його ступінь окиснення (римською цифрою, без знаків “ $-$ ” чи “ $+$ ”). Іноді оксиди складу EO називають монооксидами, EO_2 – діоксидами тощо. Деякі оксиди мають тривіальні назви.

Основні способи одержання оксидів

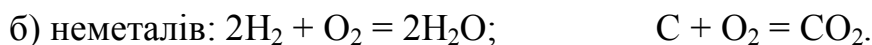
1. Взаємодія простих речовин з киснем, що супроводжується виділенням тепла і світла – *горіння*:



Таким способом неможливо одержати оксиди лужних металів, які при взаємодії з киснем утворюють пероксиди або надпероксиди (супероксиди):



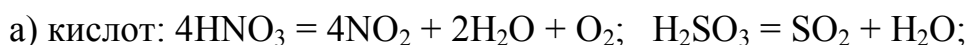
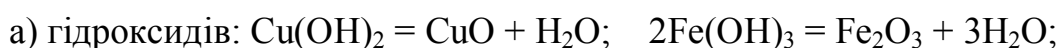
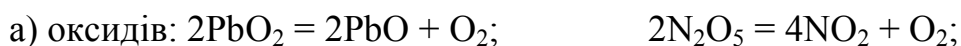
тому оксиди таких елементів одержують іншими методами:



2. Взаємодія складних речовин з киснем:



3. Термоліз складних речовин:



Існують специфічні способи добування деяких оксидів, їх розглянуто при вивченні відповідних елементів.

Класифікація оксидів

Усі оксиди поділяють на солетвірні і несолетвірні (індиферентні)

Несолетвірні (індиферентні) оксиди не утворюють солей у реакціях з кислотами і основами. Таких оксидів 4: карбон (II) оксид CO , силіцій (II) оксид SiO , нітроген (I) оксид N_2O , нітроген (II) оксид NO . Однак, відомий спосіб одержання натрій формиату базується на реакції:



Солетвірні оксиди у реакціях з кислотами або основами утворюють солі:



Серед солетвірних виділяють *основні, кислотні та амфотерні* оксиди.

Основні – оксиди, *гідрати яких – основи*. Основними є оксиди лужних (Li, Na, K) і лужноземельних (Ca, Sr, Ba) металів, а також оксиди Cu (II), Fe (II) та Fe (III). У них переважно реалізується іонний хімічний зв'язок, за н. у. усі вони – тверді речовини.

Фізичні властивості оксидів

За н.у. оксиди перебувають у газоподібному (N_2O , CO_2), рідкому (H_2O , SO_3) або твердому (оксиди металів) стані.

Хімічні властивості основних оксидів

1. Взаємодія з водою з утворенням лугів:



Оксиди Cu (II), Fe (II) та Fe (III) з водою не взаємодіють.

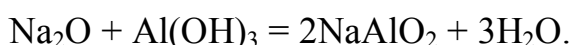
2. Взаємодія з кислотами з утворенням солей та води:



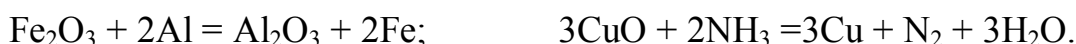
3. Взаємодія з кислотними та амфотерними оксидами з утворенням солей:



4. Взаємодія з амфотерними гідроксидами з утворенням солей та води:



5. Участь в окисно-відновних реакціях:



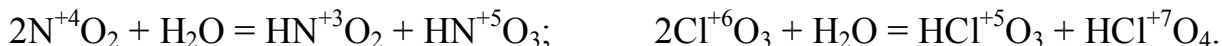
Кислотні – оксиди, гідрати яких – кислоти. Ці оксиди ще називають *ангідрідами* кислот. Кислотними є оксиди неметалів та металів у високих (+5 – +7) ступенях окиснення. В кислотних оксидах реалізується ковалентний полярний хімічний зв'язок, за н.у. вони перебувають у газовому (CO_2 , SO_3), рідкому (N_2O_5 , Cl_2O_7) або твердому (P_2O_5 , Mn_2O_7) стані.

Хімічні властивості кислотних оксидів.

1. Взаємодія з водою з утворенням кислот:



Кислотні оксиди, утворені елементами, що перебувають у проміжному ступені окиснення у цьому випадку утворюють дві кислоти:



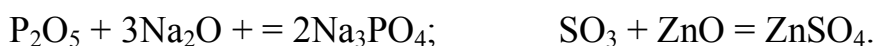
2. Взаємодія з лугами з утворенням солей:



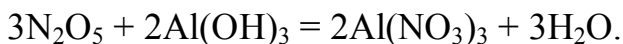
Кислотні оксиди, утворені елементами, що перебувають у проміжному ступені окиснення у цьому випадку утворюють дві солі:



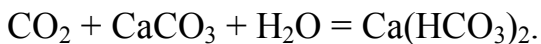
3. Взаємодія з основними та амфотерними оксидами з утворенням солей:



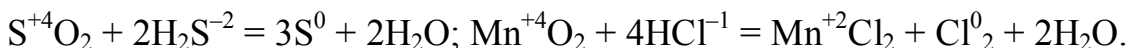
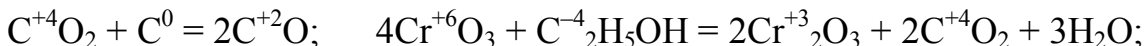
4. Взаємодія з амфотерними гідроксидами з утворенням солей та води:



5. Взаємодія у розчинах із середніми солями відповідних кислот з утворенням кислих солей (якщо це можливо):



6. Участь в окисно-відновних реакціях:

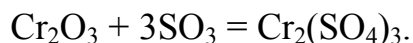
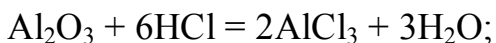


Амфотерні оксиди – залежно від умов виявляють властивості основних або кислотних оксидів. Їх утворюють лише метали побічних підгруп, які перебувають у проміжних ступенях окиснення, а також берилій Be та алюміній Al. В амфотерних оксидах реалізується іонно-ковалентний хімічний зв'язок, за н.у. – усі вони тверді речовини.

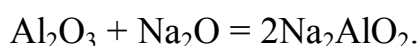
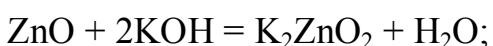
Хімічні властивості амфотерних оксидів

1. З водою не реагують, амфотерні гідроксиди одержують іншими методами (див. Амфотерні гідроксиди).

1. Аналогічно з основними, реагують з кислотами та кислотними оксидами, утворюючи солі:



1. Аналогічно з кислотними, реагують у розплаві з основами та основними оксидами, утворюючи солі:



Воду теж можна розглядати як амфотерний оксид, оскільки вона при дисоціації утворює іони H^+ і OH^- :



і реагує з кислотними та основними оксидами з утворенням кислот або основ відповідно.

Основи

Основи – сполуки, що складаються з атома металу та гідроксогруп.

Систематичні назви основ та амфотерних гідроксидів складають аналогічно з назвами відповідних оксидів – із назви елемента (у разі необхідності вказують його ступінь окиснення) і слова гідроксид (назва аніона OH^-): NaOH – натрій гідроксид, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – кальцій гідроксид, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – ферум (III) гідроксид.

Для деяких основ збереглися тривіальні (історичні) назви: NaOH – їдкий натр, каустична сода, KOH – їдке калі, Ca(OH)₂ – гашене вапно.

Усі основи – тверді речовини. Розчинні у воді основи – луги (гідроксиди лужних і лужноземельних металів) – іонні сполуки. Інші основи у воді нерозчинні, зв'язок у них – ковалентно-іонний.

Одержання основ

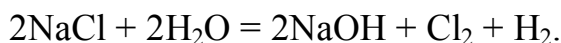
1. Взаємодія активних металів з водою:



2. Взаємодія оксидів активних металів з водою

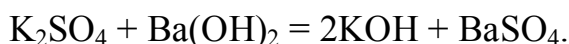
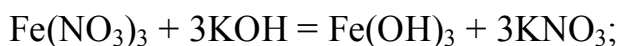
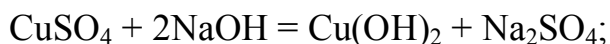


3. Електроліз водних розчинів солей активних металів:



Зазначеними способами можна одержати лише луги.

1. Взаємодія солей з водними розчинами лугів:



Цим способом можна одержати нерозчинні основи. Луги можна одержати за умови утворення в реакції малодисоційованої (вода, газ) сполуки.

Зазначимо, що жодним з перелічених методів не можна одержати гідроксиди AgOH і Hg(OH)₂, оскільки вони одразу ж розкладаються на відповідний оксид і воду:



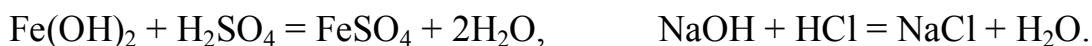
Хімічні властивості основ.

1. У водних розчинах розчинні у воді основи (луги) дисоціюють практично повністю:



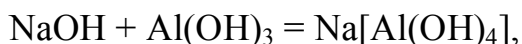
і за рахунок утворення іонів OH⁻ змінюють колір індикаторів (див. рН), нерозчинні основи колір індикаторів не змінюють.

2. Реагують з водними розчинами кислот з утворенням солей і води. Цю реакцію у випадку використання лугів називають реакцією нейтралізації:

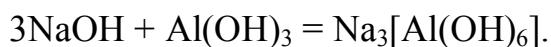


При використанні у цій реакції багатокислотних основ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$) або багатоосновних кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4), залежно від співвідношення реагентів можливе утворення середніх, кислих або основних солей (див. Солі).

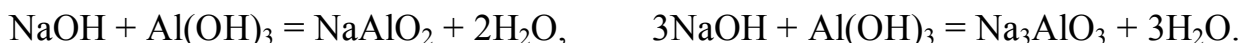
3. Луги реагують з амфотерними гідроксидами з утворенням комплексних сполук (див. Комплексні сполуки):



при надлишку лугу відбувається реакція:



Проведення цих реакцій у розплаві веде до відщеплення води:



Продукти цих реакцій можна розглядати як солі відповідно метаалюмінатної (NaAlO_2) та ортоалюмінатної (H_3AlO_3) кислот.

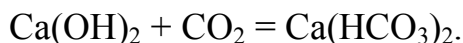
4. При сплавленні лугів з амфотерними оксидами утворюються сіль і вода:



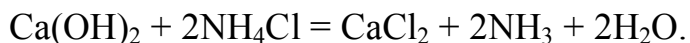
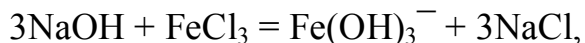
5. Луги реагують з кислотними оксидами з утворенням солей і води:



При надлишку кислотного оксиду у випадку багатокислотних лугів можливе утворення кислих солей:



6. Луги реагують з солями за умови, коли один з продуктів реакції покидає реакційне середовище (осад або газ):



При нестачі лугу можливе утворення основних солей (див. Солі).

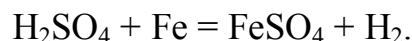
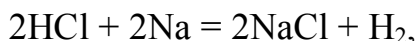
7. При термолізі гідроксиди металів розкладаються на відповідні оксиди та воду:



Гідроксиди лужних металів не розкладаються навіть при плавленні.

Кислоти

Кислоти – сполуки, в яких атоми Гідрогену, що входять до їх складу можуть заміщуватись атомами металів з утворенням солей:



Поширені два типи *номенклатури* кислот – хімічна (систематична або раціональна) і тривіальна. Перша найчастіше застосовується у науковій літературі, друга – у промисловості, побуті. Чіткого розподілу сфер їх використання немає.

Згідно сучасної української хімічної номенклатури **систематичні назви кислот** складаються з двох слів, друге з яких *кислота*. Корінь першого слова походить від *назви елемента*, що утворює кислоту, з додаванням суфікса **-ат-** (*нітратна* кислота HNO_3 – сполука *Нітрогену* N, *карбонатна* кислота H_2CO_3 – сполука *Карбону* C тощо). У випадку *окисеновмісної* кислоти це слово може включати показник ступеня окиснення елемента. Якщо елемент, який утворює кислоту, перебуває у максимальному ступені окиснення, то його зазвичай не вказують ($\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ – сульфатна кислота), в іншому випадку ступінь окиснення вказують у дужках ($\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ – сульфатна (IV) кислота).

Перше слово назви *безокисенової* кислоти походить від назви елемента з додаванням суфікса **-ід-** або **-ид-** (*сульфідна* кислота H_2S , *йодидна* кислота HI).

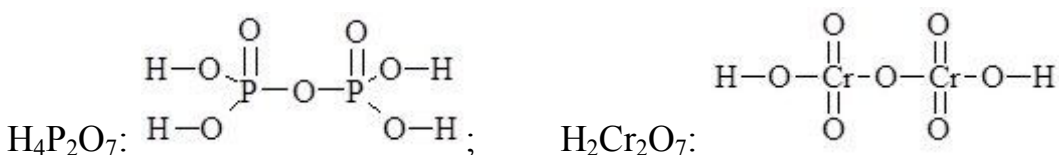
Для деяких найважливіших кислот поряд із систематичними назвами збереглися *раціональні*. У цих назвах різні ступені окиснення елементів, що утворюють кислоти позначаються *префіксами* і/або **суфіксами**: $\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3$ – *фосфатсита*, $\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$ – *ортофосфатна*, $\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ – *сульфітна*, $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ – *сульфатна*, HCl^{+1}O – *гіпохлоритна*, $\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$ – *хлоритна*, $\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$ – *хлоратна*, $\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$ – *перхлоратна* кислоти.

Раціональні назви аніонів походять від хімічних назв відповідних кислот.

Графічні формули

В окисеновмісних кислотах атоми Гідрогену зв'язані з атомом елемента-кислотоутворювача через атоми Оксигену.

В окисеновмісних кислотах, молекули яких містять 2 або більше атомів елемента-кислотоутворювача, ці атоми з'єднані через атоми Оксигену:



Слід запам'ятати, що не завжди кількість атомів Гідрогену збігається з основністю кислоти, *оскільки основність визначають лише атоми Гідрогену, зв'язані з центральним атомом через Оксиген.*

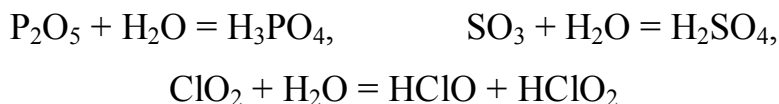
Ще очевидніше це виявляється у молекулах вищих карбонових кислот, які містять велику кількість атомів Гідрогену, залишаючись при цьому одноосновними: $C_{17}H_{33}COOH$ – олеїнова, $C_{17}H_{35}COOH$ – стеаринова кислоти.

Одержання кислот

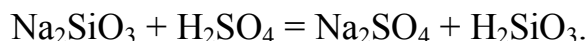
1. Безоксигенові кислоти одержують безпосередньо взаємодією неметалу з воднем:



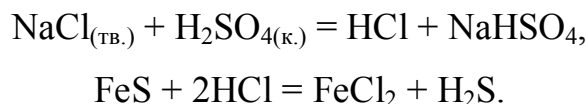
2. Оксигеновмісні кислоти утворюються при взаємодії кислотних оксидів (ангідридів) з водою:



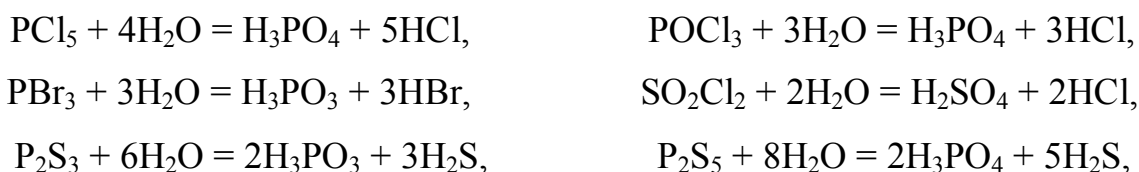
3. Кислоти, ангідриди яких з водою не реагують, добувають з їх солей реакціями обміну:



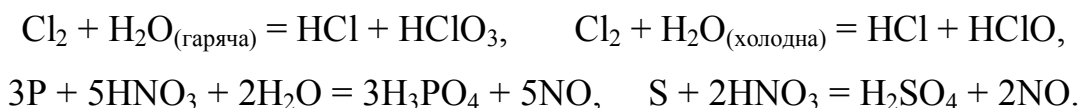
Таким чином, можна одержати й деякі інші кислоти, за умови, що у реакції утворюються газоподібні, малорозчинні або малодисоційовані сполуки:



1. Безоксигенові та оксигеновмісні кислоти можна одержати гідролізом відповідних галоген- або тіоангідридів:



2. Деякі кислоти можна одержати шляхом окисно-відновних реакцій:



Фізичні властивості кислот

За н. у. кислоти перебувають у твердому (силікатна H_2SiO_3 , боратна H_3BO_3 , ортофосфатна H_3PO_4) або рідкому (сульфатна H_2SO_4 , нітратна HNO_3)

стані. Вони добре розчинні у воді (крім H_2SiO_3). Водні розчини газоподібних сполук гідрогену з деякими неметалами (HHal , H_2S , HCN) теж є кислотами.

Розчини кислот кислі на смак, роз'їдають тканини, шкіру. Усі кислоти змінюють забарвлення індикаторів (див. Індикатори).

Хімічні властивості кислот умовно можна розділити на дві групи:

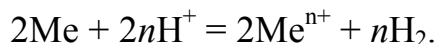
I. Спільні для всіх кислот, пов'язані з наявністю у їх розчинах іонів гідроксонію H_3O^+ .

II. Специфічні, характерні для конкретних кислот (зокрема якісні реакції), розглянуті при вивченні відповідних елементів.

Розглянемо спільні властивості кислот

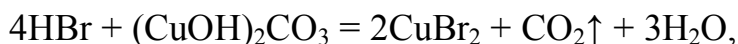
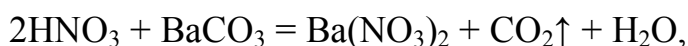
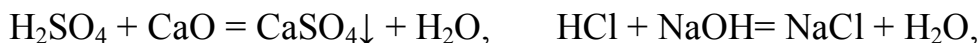
Іон H^+ , який обов'язково наявний у водних розчинах усіх кислот у формі H_3O^+ , з одного боку може вступати в окисно-відновні реакції, відновлюючись при цьому до молекулярного водню H_2 , а з іншого – взаємодіяти з негативно зарядженими або нейтральними частинками, які мають неподілені електронні пари (кислотно-основна взаємодія).

Окисно-відновні реакції – взаємодія кислот з металами, які в ряду стандартних електродних потенціалів розміщені до Гідрогену:



За цією схемою реагують усі кислоти-неокисники.

Кислотно-основними є реакції з основними оксидами, основами (див. вище), середніми, основними та іноді з кислими солями (див. Солі) з утворенням нових солей:



Багатоосновні кислоти, перебуваючи у реакційній суміші у надлишку, реагують із середніми солями утворюючи кислі солі:



Окремим випадком кислотно-основної взаємодії є кольорові реакції з індикаторами (див. Індикатори).

При нагріванні оксигеновмісні кислоти відщеплюють воду з утворенням ангідридів:

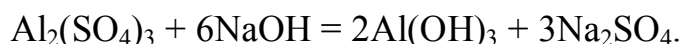


Амфотерні гідроксиди

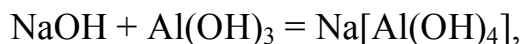
Поряд з типовими основами та кислотами існує велика група гідроксидів, які можуть взаємодіяти з кислотами (виявляючи при цьому властивості основ) або з основами (виявляючи кислотні властивості) з утворенням солі та води – *амфотерні гідроксиди*.

До них належать гідроксиди металів головних підгруп (берилію Be, алюмінію Al) і багатьох металів побічних підгруп Періодичної системи, які перебувають у проміжних ступенях окиснення: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ тощо.

Одержують *амфотерні гідроксиди* тими ж способами, що й нерозчинні у воді основи – взаємодією солей з лугами:



Для запобігання розчинення утвореного амфотерного гідроксиду у надлишку лугу:



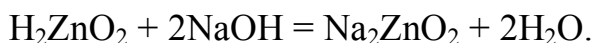
останнього беруть менше від розрахованої кількості.

Хімічні властивості амфотерних гідроксидів

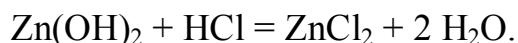
1. Кислотні властивості виявляються у реакціях з водними розчинами лугів:



або при сплавленні у твердому стані:



2. Основні властивості виявляються у реакціях з кислотами:



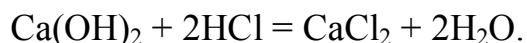
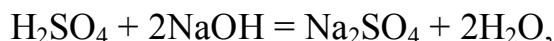
Солі

Солі – складні речовини, утворені катіонами металів (Me^{n+}) або амоніаку NH_4^+ та аніонами кислотних залишків An^{m-} : Me_mAn_n , де n і m – відповідно заряди катіона та аніона.

Класифікація солей

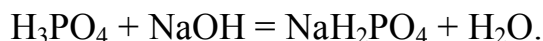
Солі можна розглядати як продукти заміщення атомів Гідрогену у молекулах кислоти на катіони металу або амоніаку, або гідроксогруп в основах на аніони кислотних залишків (див. схема 13.1).

Якщо заміщення повне, утворюються *нормальні* (середні) солі:



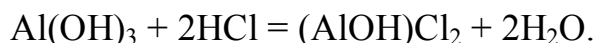
До простих солей також відносять пероксиди металів (Na_2O_2 , BaO_2), бінарні сполуки металів з неметалами (крім оксидів), змішані оксиди ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$, $\text{Pb}_3\text{O}_4 = \text{Pb}(\text{PbO}_2)_2$ тощо).

У випадку *неповного* заміщення атомів Гідрогену у молекулі кислоти, утворюються *кислі* солі:



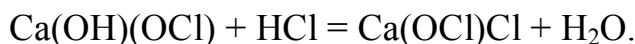
Кислі солі утворюють лише *багатоосновні кислоти* (H_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2SO_4 , H_2S , H_3PO_4 тощо).

При *неповному* заміщенні гідроксогруп у молекулі основи, утворюються *основні* солі:

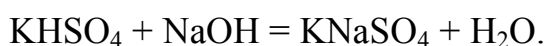


Основні солі утворюють лише *багатоосновні основи* ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ тощо).

Змішані солі утворені одним катіоном металу і аніонами різних кислот:



Подвійні солі утворені різними катіонами і аніоном однієї кислоти:



Особливий тип солей – *комплексні сполуки*, розглянуто нижче.

Номенклатура солей

Назву солям дають у порядку запису складових частин у формулі: спочатку назва катіона, потім – аніона у родовому відмінку: NaCl – натрій хлорид, CaS – кальцій сульфід.

У випадку катіонів металів зі змінною валентністю, після їх назви у родовому відмінку римською цифрою вказують у дужках валентність катіона: FeSO_4 – ферум (II) сульфат, CrCl_3 – хром (III) хлорид.

У назвах *кислих* солей використовують префікс *гідроген-*, зазначаючи при цьому **кількість атомів гідрогену**: NaHCO_3 – натрій *гідроген*карбонат, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – кальцій *дигідроген*фосфат.

У назвах *основних* солей використовують префікс *гідроксо-*, зазначаючи при цьому **кількість гідроксогруп**: $\text{Ca}(\text{OH})\text{Br}$ – кальцій *гідроксо*бромід, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – алюміній *дигідроксо*хлорид.

Назви катіонів або аніонів *подвійних чи змішаних* солей перелічують у порядку запису їх у формулі: $KAl(SO_4)_2$ – калій алюміній сульфат, $NH_4Fe(SO_4)_2$ – амоній ферум (III) сульфат, $Ca(OCl)Cl$ – кальцій гіпохлорит хлорид, $BiSCl$ – бісмут (III) сульфід хлорид.

Способи одержання солей

Найважливіші реакції одержання солей розглянуті при описі оксидів, основ та кислот. Узагальнює їх схема 13.3, яка одночасно показує генетичний зв'язок між оксидами, кислотами, основами та солями.

Солі також можна добути взаємодією:

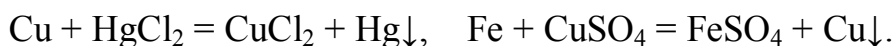
1. Простих речовин металу і неметалу:



2. Металів із кислотами:



3. Металів із солями:



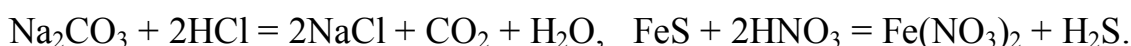
4. Солей із солями:



5. Солей з основами:



6. Солей з кислотами:

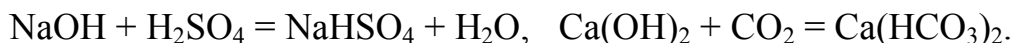


7. Термолізом солей:



Існує ще багато способів одержання солей, але при виборі того чи іншого способу, перш за все слід враховувати його раціональність.

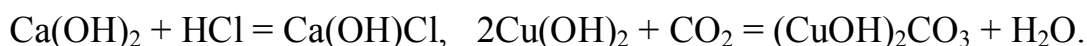
Кислі солі одержують тими ж методами, що й середні, однак при цьому беруть значний надлишок кислотного компонента:



Діючи кислотою на середню сіль, можна перетворити її у кислоту:



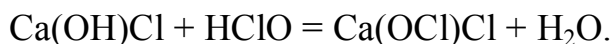
Основні солі одержують аналогічно, але у надлишку беруть основу:



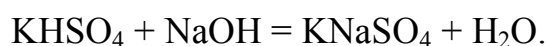
Діючи основою на середню сіль, можна перетворити її в основну:



Подвійні солі одержують дією іншої кислоти на основну сіль:



Змішані солі утворюються при дії на кислі солі інших лугів:



Фізичні властивості солей

За нормальних умов усі солі – тверді кристалічні речовини з високими температурами плавлення. Тип хімічного зв'язку – іонний. Забарвлення солей змінюється від безбарвного до темно-коричневого.

За розчинністю у воді виділяють легкорозчинні (NaCl , NH_4NO_3), важкорозчинні (PbCl_2 , CaSO_4) і нерозчинні (AgCl , CaCO_3 , BaSO_4) (див. Розчинність).

Хімічні властивості солей

Солі взаємодіють з металами, неметалами, кислотами, основами і між собою. Ці реакції розглянуті при вивченні способів одержання солей.

3. БУДОВА АТОМА

У 20-ті роки 20-го сторіччя були закладені основи нової науки – квантової механіки – системи понять, які пояснюють властивості частинок мікросвіту: атомів, йонів, протонів, молекул і т. п. Ця система понять ґрунтується на наступних принципах:

- принцип квантування (1900 р.);
- принцип корпускулярно-хвильової природи частинок мікросвіту (Луї де Бройль 1922 р.);
- принцип невизначеності Гейзенберга (1925 р.);
- хвильове рівняння Шредінгера (1927 р.).

Квантування

Промініста енергія випромінюється не безперервно, а окремими порціями (квантами). Пізніше квант енергії Ейнштейн у 1905 році запропонував назвати **фотоном**.

Фотон є одночасно і частинкою і хвилею. Але від істинної частинки він відрізняється тим, що його маса спокою дорівнює нулю. А від істинної

хвилі він відрізняється неможливістю поділятися на частки. Таким чином, фотон має корпускулярно-хвильові властивості.

Де Бройль висунув гіпотезу, що не тільки фотон, а й всі об'єкти, що рухаються, мають двоїсту природу. Він запропонував рівняння:

$$\lambda = \frac{h}{mV} \text{ – рівняння де Бройля,}$$

де λ – довжина хвилі об'єкту (м);

m – маса об'єкта, що рухається (кг);

V – швидкість об'єкта, що рухається (м/с).

За допомогою рівняння де Бройля можливо оцінити співвідношення корпускулярних і хвильових властивостей, притаманних об'єкту. Розглянемо це на прикладі електрона:

$$m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

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

$$V \approx 10^7 \text{ м/с}$$

$$\lambda : m = 10^{-11} : 10^{-30} = 10^{19} : 1$$

$$\lambda = \frac{6,6 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^7} = 10^{-11}$$

Таким чином, для електронів більш характерні хвильові властивості ніж корпускулярні.

Невизнаність положення електронів атомів математично обґрунтовано співвідношенням невизначеності Гейзенберга:

$$\Delta x \cdot \Delta V \geq \frac{\bar{h}}{m},$$

де Δx – помилка у визначенні координат електрона;

ΔV – помилка у визначенні швидкості електрона;

$$\bar{h} = \frac{h}{2\pi} \text{ – відношення сталої Планка до } 2\pi;$$

Це співвідношення витікає із фундаментального закону природи: **принципу невизначеності Гейзенберга:**

Неможливо одночасно і точно визначити і координати електрона і його швидкість.

Ймовірність знаходження електрона у тому чи іншому місці атомного простору обчислюють за допомогою **хвильового рівняння:**

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

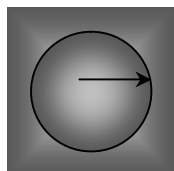
де Ψ (пси) – хвильова функція;

E – повна енергія електрона;

U – потенціальна енергія електрона;

x, y, z – координати електрона у атомному просторі.

Розв'язати рівняння Гейзенберга – це означає знайти **функцію Ψ (пси)**: Ψ^2 – ймовірність знаходження електрона у певній точці атомного простору, а $\Psi^2 \cdot dV$ – ймовірність знаходження електрона в елементі об'єму атомного простору. Результати обчислення ймовірності знаходження електрона в атомі показує, що графічно їх можна представити у вигляді певних об'ємних геометричних фігур: кулі (сфери), об'ємної вісімки (гантелі) і т. п. Такі фігури у квантовій механіці називаються **електронними хмарами**.



– електронна хмара

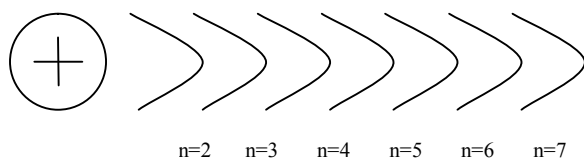
Та частина електронної хмари, де ймовірність перебування електронів більша за 90 %, називається **атомними орбіталями електрона (АО)**.

Для розв'язання рівняння Гейзенберга у нього треба підставити значення x, y, z , які у квантовій механіці називаються **квантовими числами** і позначають, як n – головне квантове число, l – побічне (орбітальне або азимутальне) квантове число, m_l – магнітне квантове число.

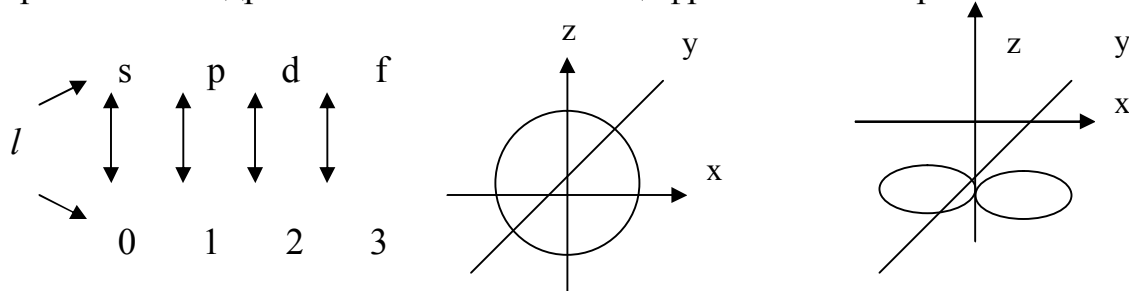
n – характеризує загальну енергію електрона на певному енергетичному рівні, а також розмір електронної хмари. Чим більше n , тим більше енергія електрона і тим більше розмір електронної хмари.

Електрони з однаковим значенням n об'єднуються в один енергетичний рівень. n приймає значення цілих чисел від 1 до ∞ (для атома у збудженому стані) та від 1 до 7 (у нормальному стані). n позначають як цифрами, так і літерами.

K Z M N O P Q



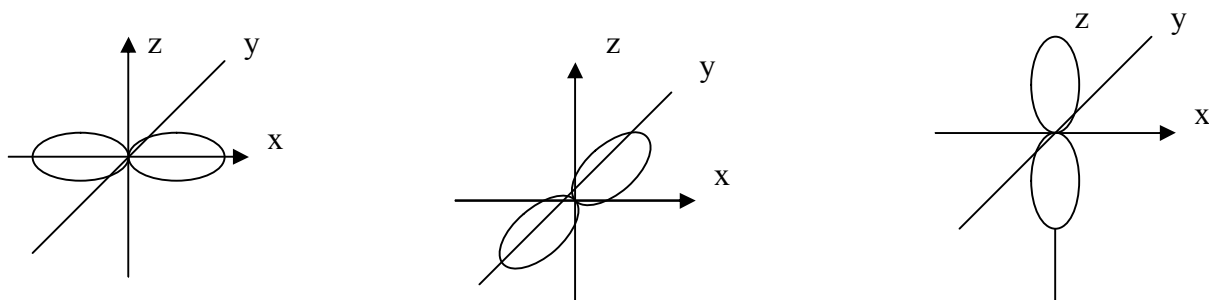
l – характеризує різницю в енергії електронів, що містяться на одному енергетичному рівні. Для кожного n l приймає значення від 0 до $(n-1)$, тобто всього n значень. Електрони з однаковими значеннями l об'єднуються в один енергетичний підрівень. l позначають як цифрами так і літерами.



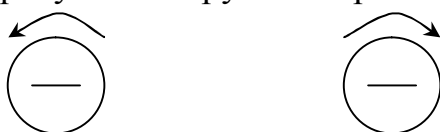
l характеризує також форму електронної хмари, так наприклад, s -хмара має форму кулі, p -хмара має форму гантелі.

m – характеризує направленість електронної хмари в атомному просторі. Для кожного l , m приймає $2l + 1$ від: l через 0 до $+l$.

Наприклад р-хмара може бути по різному орієнтована у просторі:



Єдине квантове число, яке характеризує електрон, є спінове квантове число - S. Воно характеризує також рух електрона навколо своєї осі:



$$S = +\frac{1}{2} \uparrow$$

$$S = -\frac{1}{2} \downarrow$$

Всі квантові числа взаємопов'язані між собою, про що свідчать дані наступної таблиці:

| Квантові числа | Значення квантових чисел | | | |
|-------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| n от 1 до 7 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| l=f(n) от 0 до (l-1) | 0 | 0; 1 | 0; 1; 2 | 0; 1; 2; 3 |
| m=f(l) от -l до 0,+1 | 0 | 0;-1;0;+1 | 0;-1;0+1;-2;-1;0;+1 | 0;-1;0;+1;-2;-1;0;+1 |
| S $\pm \frac{1}{2}$ | $\pm \frac{1}{2}$ | $\pm \frac{1}{2}$ | $\pm \frac{1}{2}$ | $\pm \frac{1}{2}$ |

Максимальне число електронів, що може розміститися на певному енергетичному рівні обчислюють по формулі:

$$N(\text{рівня}) = 2n^2, \text{ де } n - \text{головне квантове число.}$$

Підрахунки, зроблені за цією формулою показують, що:

На 1 рівні – максимально може бути 2 електрони.

На 2 рівні – максимально може бути 8 електронів.

На 3 рівні – максимально може бути 18 електронів.

На 4 рівні – максимально може бути 32 електрони.

Максимальна кількість електронів може бути на певному енергетичному підрівні:

$$N(\text{підрівня}) = 2(2l + 1), \text{ де } l - \text{побічне квантове число.}$$

Підрахунки, зроблені за цією формулою показують, що:
 На *s* підрівні – максимально може бути 2 електрони;
 На *p* підрівні – максимально може бути 6 електронів;
 На *d* підрівні – максимально може бути 10 електронів;
 На *f* підрівні – максимально може бути 14 електронів.

Графічно енергетичні підрівні зображують у вигляді прямокутників, або квадратів, так *s*-підрівень зображують наступним чином:



Цей квадрат називають **орбіталью** або **енергетичним станом**.

p-підрівень — — —

d-підрівень — — — — —

f-підрівень — — — — — — —

Максимальне число орбіталей, що можуть бути на певному енергетичному рівні обчислюється по формулі:

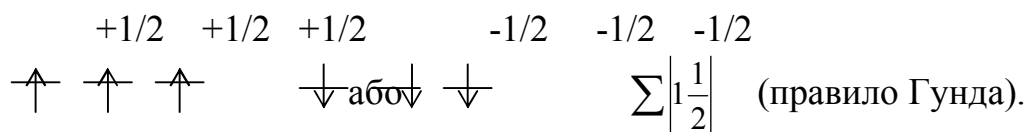
$$N(\text{орбіталей}) = n^2.$$

А на енергетичному підрівні:

$$N(\text{орбіталей}) = 2l + 1.$$

У відповідності до принципу Паулі (1925 р.) (в атомі не може бути навіть двох електронів з однаковим значенням всіх квантових чисел) на одній орбіталі може бути два електрони, але з протилежними спінами.

Електрони заповнюють вільні орбіталі таким чином, щоб їх сумарне спінове число було максимальним. Так, наприклад, три вільні *p*-орбіталі можуть заповнюватися тільки таким чином:



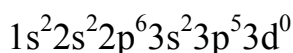
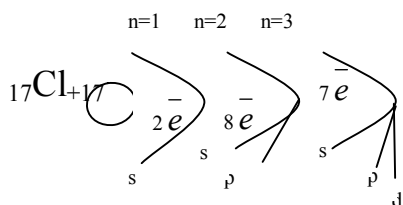
Електронні та електроннографічні формули. Принцип найменшої енергії. Перше та друге правило Клечковського

В атомі електрони розміщені на енергетичних рівнях та підрівнях. Таке їх розташування називають **електронною конфігурацією** і записують у вигляді електронних та електроннографічних формул.

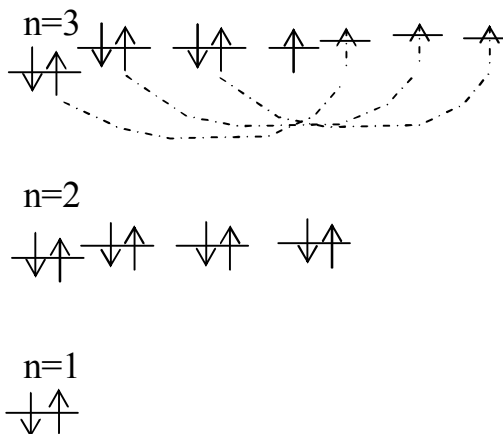
Приклад: Скласти електронні та електроннографічні формули елементів з порядковими номерами 17 та 25. Знайти валентність елементів в нормальному та збудженому стані. Вказати сімейство цих елементів.

Для запису електронної формули спочатку великою цифрою вказують значення головного квантового числа, потім буквами (s, p, d, f) вказують значення побічного квантового числа і справа зверху від букви (у вигляді ступеня) позначають кількість електронів на підрівні.

Електронна формула



Електронографічна формула

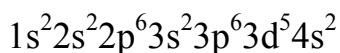
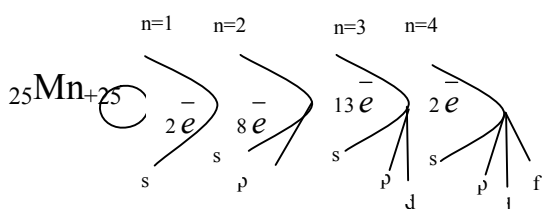


p – сімейство;
B – I;
B* – III, V, VII.

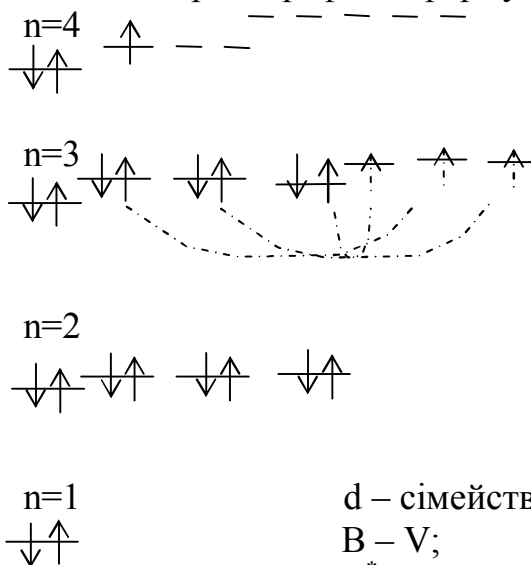
Валентність з точки зору будови атома визначають по числу неспарених електронів в нормальному або збудженому стані.

В залежності від того, який енергетичний підрівень заповнюється останнім, всі елементи періодичної системи поділяють на чотири сімейства s, p, d та f елементи.

Електронна формула



Електронографічна формула



d – сімейство;
B – V;
B* – VII.

В атомі електрони заповнюють орбіталі у відповідності з **принципом найменшої енергії**: кожному електрону в атомі краще зайняти

енергетичний рівень або підрівень з найбільш низькою енергією, яка відповідає найбільшій міцності зв'язків електронів з ядром:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$$

Як видно з цього ряду, d-орбіталь заповнюється з запізненням в один енергетичний рівень, f-орбіталь – з запізненням в два енергетичних рівня, це пояснюється правилами Клечковського:

I правило: Найменша енергія електрона обумовлює мінімальне значення суми чисел $n + l$

$$4s \rightarrow \sum(n+l) = 4+0 = 4$$

$$3d \rightarrow \sum(n+l) = 3+2 = 5$$

II правило: Якщо сума чисел $n + l$ однакова для різних орбіталей, то електрони в першу чергу заповнюють той стан, для якого n – найменше

$$4f \rightarrow \sum(n+l) = 4+3 = 7$$

$$5d \rightarrow \sum(n+l) = 5+2 = 7$$

$$4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p$$

$$6p \rightarrow \sum(n+l) = 6+1 = 7$$

Таким чином, слід розрізнати формальний запис електронних конфігурацій атомів (тобто електронні формули) та реальне розміщення електронів в атомі згідно з принципом найменшої енергії.

| Електронна формула атома | Реальне розміщення електронів в атомі |
|--|--|
| ${}_{25}\text{Mn}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ | ${}_{25}\text{Mn}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ |

4 ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН ТА ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ МЕНДЕЛЄЄВА. ЕНЕРГІЯ ІОНІЗАЦІЇ. СПОРІДНЕНІСТЬ ДО ЕЛЕКТРОНА. ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ

Першого березня 1869 року Менделєєв відкрив періодичний закон. Зараз він звучить так: *Властивості елементів, а також їх сполук перебувають у періодичній залежності від заряду ядра та будови зовнішнього енергетичного рівня їхніх атомів.*

Ідея цього закону полягає у тому, що при розташуванні всіх елементів в один ряд по мірі збільшення заряду ядер їх атомів, властивості елементів через певне їх число повторюються через те, що через таке ж число елементів повторюється подібна будова електронних оболонок зовнішніх енергетичних рівнів атомів цих же елементів.

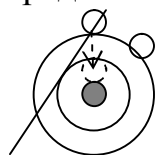
Графічним виразом ПЗ (Періодичного закону) є ПС (Періодична система) елементів. Існує понад 400 варіантів ПС, але найбільш поширеними є тільки три:

1. Короткоперіодний.
2. Напівдвоперіодний.
3. Двоперіодний.

У ПС всі елементи розбиті на періоди та групи. Належність того чи іншого елемента до певного періоду визначається головним квантовим числом, а – до певної групи – побічними та магнітними квантовими числами:

- **s**-елементи у ПС розміщуються в головних підгрупах 1 та 2 груп;
- **p**-елементи у ПС розміщуються в головних підгрупах 3 та 8 груп;
- **d**-елементи у ПС розміщуються в побічних підгрупах усіх груп;
- **f**-елементи – це лантаноїди та актиноїди.

У деяких d-елементів замість валентних ns^2 -електронів є тільки ns^1 -електрон, другий ns^1 -електрон переходить на $(n-1)d$ підрівень. Такий довільний перехід електрону з зовнішнього енергетичного рівня на передостанній рівень називають «**провалом**» або «**проскоком електрону**».



Серед найважливіших властивостей елемента, які періодично змінюються є : **1) енергія іонізації (E_i)** – мінімальна енергія, яку треба витратити, щоб відірвати один електрон від нейтрального атома.

E_H збільшується зліва направо
 E_e збільшується зліва направо
 E_i збільшується зліва направо
 E_H збільшується знизу доверху
 E_e збільшується знизу доверху
 E_i збільшується знизу доверху

Li Be B C N O F

Na
 Rb
 Cl
 Fr

Чим більшою є E_i елемента, тим в більшій мірі характерні для нього неметалеві властивості.

1) спорідненість до електрона (E_e) – це енергія, яка виділяється при приєднанні одного електрона до нейтрального атома. Для металів $E_e = 0$. Чим більше значення E_e елемента, тим в більшій мірі характерні для нього неметалеві властивості.

E_e та E_i виражають в кДж/моль.

Півсума E_e та E_i називається **електронегативністю**:

2) електронегативність ($EH = \frac{1}{2} \sum (E_i + E_e)$) характеризує властивість атомів молекули притягувати до себе електрони інших атомів молекули.

На практиці користуються значенням EH елементів за Полінгом (1932), обчисленим відносно електронегативності літія, яка умовно прийнята рівною одиниці. Таку EH елементу називають відносною (VEN):

$$VEN(7) = \frac{EH(7)}{EH(Li)}$$

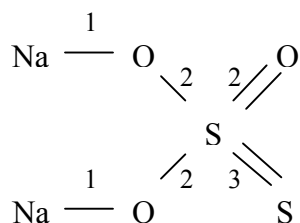
5 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК. ПРОСТОРОВА КОНФІГУРАЦІЯ МОЛЕКУЛ

Розрізняють три типи хімічного зв'язку:

- 1) ковалентний;
- 2) іонний;
- 3) металевий.

Молекули рідко утворені за допомогою тільки одного типу зв'язку. Переважна більшість молекул утворюється за допомогою різних типів зв'язку. Наприклад:

$Na_2S_2O_3$ – тіосульфат натрію:



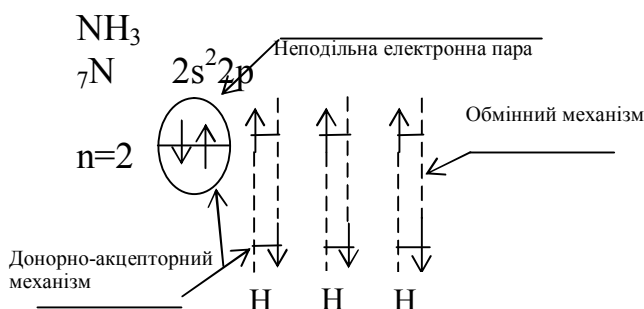
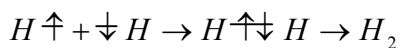
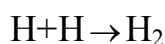
- 1 – Іонний зв'язок.
- 2 – Ковалентний полярний зв'язок.
- 3 – Ковалентний неполярний зв'язок.

Ковалентний зв'язок (КЗ) – це хімічний зв'язок між атомом шляхом утворення спільних електронних пар.

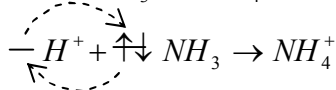
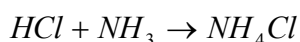
КЗ утворюється за двома механізмами:

- а) обмінному;
- б) донорно-анцепторному.

В утворенні КЗ за обмінним механізмом приймають участь тільки неспарені електрони атомів:



При утворенні КЗ за донорно-акцепторним механізмом один з взаємодіючих атомів віддає у спільне користування свою неподільну пару електронів (донорних електронів), а другий – свою вільну орбіталь (акцептор електронів).



КЗ, утворений за донорно-акцепторним механізмом, називають **донорно-акцепторним зв'язком**.

КЗ характеризується такими параметрами:

1. Кратність.
2. Довжина.
3. Енергія.
4. Полярність.
5. Кут між зв'язками.

Кратність визначається кількістю спільних електронних пар, що з'єднують два атоми.

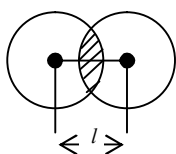
$H_3C:CH_3$ – простий, або одинарний зв'язок.

$H_2C::CH_2$ – подвійний, або кратний зв'язок.

$HC:::CN$ – потрійний, або кратний зв'язок.

Чим вища кратність КЗ, тим зв'язок коротший та міцніший.

Довжина – це відстань між центрами зв'язаних у молекулу атомів.



Чим менша l , тим КЗ міцніший.

Енергія зв'язку – це енергія, яка виділяється при утворенні КЗ із поодиноких атомів. Чим більша енергія, що виділяється при утворенні зв'язку, тим міцніший зв'язок.

Властивості КЗ :

- 1) направленість;
- 2) насиченість;
- 3) поляризованість.

Направленість – це властивість КЗ утворюватись в тих напрямках, які забезпечують найвищу міцність зв'язку.

Направленість обумовлює геометричну форму молекули (табл. 2). Всі двохатомні молекули мають лінійну форму.

Щоб визначити геометричну форму багатоатомної молекули (табл. 3) необхідно:

– визначити центральний атом молекули (це атом з найбільшою валентністю);

– знайти відповідність валентності центрального атома до кількості його неспарених електронів (якщо така відповідність має місце, то трьохатомні молекули мають **кутову** форму, а чотирьохатомні – **пірамідальну**. Якщо немає відповідності валентності центрального атома з числом його неспарених електронів, то має місце **гібридизація** валентних орбіталей центрального атома: це змішування електронних пар різної форми (енергії) та різної орієнтації у просторі, внаслідок якого утворюються електронні хмари вже іншої, але однакової форми (енергії), симетрично орієнтовані у просторі) (таблиця 4).

Найбільш поширеною є **sp**-гібридизація, яка призводить до утворення молекул лінійної форми:

sp²-гібридизація призводить до утворення молекул трикутної форми;

sp³-гібридизація призводить до утворення молекул тетраедричної форми;

d²sp³-гібридизація призводить до утворення молекул октаедричної форми.

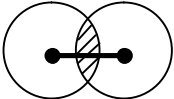
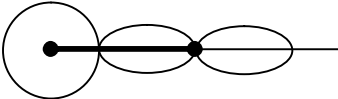

Якщо двоатомна молекула утворена атомами одного й того ж елемента, то зв'язуюча електронна пара буде розміщена симетрично відносно ядер обох атомів. Такий КЗ називається **неполярним**, а двоатомна молекула з таким зв'язком – **неполярною**.

Якщо двоатомна молекула утворена атомами різних елементів, то зв'язуюча електронна пара буде обов'язково зміщена в бік атома з більшою електронегативністю. В наслідок такого зміщення на одному з атомів з'являється надлишковий негативний заряд, а на іншому – надлишковий позитивний заряд. Такі заряди позначаються **q** і носять назву **ефективних зарядів**.



Такий КЗ називається **полярним**, а молекула з таким зв'язком – **полярною**, або **диполем**. Диполь – це система з двох однакових за величиною та різних за зарядом частинок.

Таблиця 2 – Геометрична форма двоатомних молекул

| A ₂ (H ₂ , Li ₂ та ін.) | AB (HF, HCl, HI та ін.) | B ₂ (F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ та ін.) |
|---|--|--|
| ${}_1H \quad 1s^1$ $n=1 \quad \uparrow$  | $HF \quad {}_9F \quad 2s^2 2p^5$ $n=2 \quad \downarrow\uparrow \quad \downarrow\uparrow \quad \downarrow\uparrow \quad \uparrow$  | $F_2 \quad {}_9F \quad 2s^2 2p^5$  |

Таблиця 3 – Геометрична форма багатоатомних молекул

| A_2B (H_2S, H_2O, H_2Se та інші) | A_3B (H_3N, H_3P та інші) |
|--|---|
| $\begin{matrix} I & II \\ H_2 & S \\ n=3 & \end{matrix}$ $\begin{matrix} 16S \\ 3s^2 3p^4 \end{matrix}$ <p>Валентний кут $\approx 90^\circ$</p> | $\begin{matrix} I & III \\ H_3 & P \\ n=3 & \end{matrix}$ $\begin{matrix} 15P \\ 3s^2 3p^3 \end{matrix}$ <p>$\approx 90^\circ$</p> |

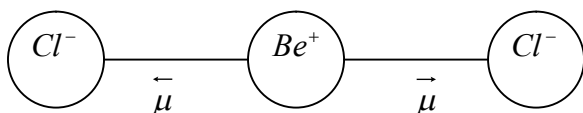
Таблиця 4 – Гібридизація об'єктів

| AB_2 ($BeCl_2, MgI_2$ та ін.) | AB_3 (BCl_3, AlI_3 та інші) | AB_4 ($CH_4, SiCl_4$ та інші) |
|---|---|---|
| $\begin{matrix} II & I \\ Be & Cl_2 \\ n=2 & \end{matrix}$ $\begin{matrix} 4Be \\ 2s^2 \end{matrix}$ <p>sp-гібридизація, лінійна форма</p> | $\begin{matrix} III & I \\ Be & Cl_3 \\ n=2 & \end{matrix}$ $\begin{matrix} 2s^2 5p^1 \end{matrix}$ <p>sp^2-гібридизація, трикутна форма</p> | $\begin{matrix} IV & I \\ C & H_4 \\ n=2 & \end{matrix}$ $\begin{matrix} 6C \\ 2s^2 2p^2 \end{matrix}$ <p>sp^3-гібридизація тетра- едрична форма</p> |

Кількісно полярність зв'язку (молекули) оцінюють за допомогою електричного моменту диполу (ЕМД) $\vec{\mu}$ – векторної величини, яка направлена від позитивного до негативного заряду.

$$\vec{\mu} = q \cdot l \text{ [Кл*м]}$$

Слід розрізняти полярність зв'язку і полярність молекули. Для двоатомних молекул ці поняття співпадають. У випадку багатоатомних молекул зв'язки між ними можуть бути полярними, а молекула в цілому неполярною внаслідок симетричності зв'язків.



$$\sum \vec{\mu} = 0$$

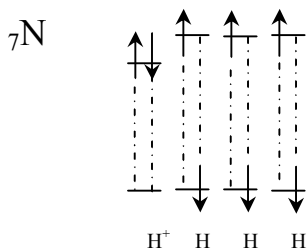
Для багатоатомної молекули ЕМД дорівнює векторній сумі електричних моментів диполів окремих зв'язків.

Під дією зовнішнього електричного поля сусідньої молекули або йона на полярний зв'язок полярний зв'язок може стати ще більш полярним або навіть іонним внаслідок розриву ковалентного зв'язку. Таку властивість КЗ називають **поляризованістю**.



Хімічний зв'язок. Насиченість ковалентного зв'язку

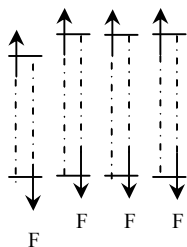
$\underline{NH_4^+}$ насиченість = 4



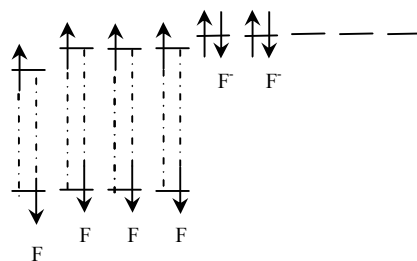
Насиченість – це властивість атомів утворювати обмежену кількість ковалентних зв'язків, тому насиченість називають **ковалентністю** або **валентністю**.

Наприклад: Пояснити, чи можуть існувати такі частинки: CF_4 ; $[CF]_6^{-2}$; $[SiF_6]^{2-}$?

1) $n=2$



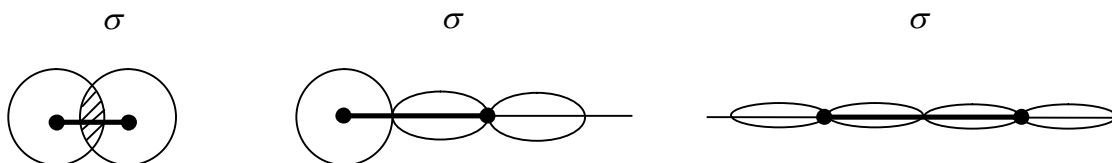
3) $n=3$



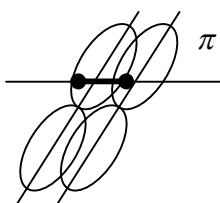
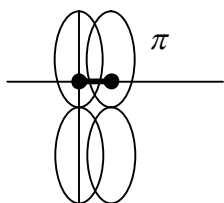
2) не існує

Сигма та π - ковалентні зв'язки

КЗ, який утворюється вздовж лінії, що з'єднує центри зв'язаних атомів, називається **σ -зв'язком**.



КЗ, що утворюється по обидва боки від лінії, яка з'єднує центри зв'язаних атомів, називається **π -зв'язком**.



π - зв'язок менш міцний за σ
- зв'язок, тому більш
реакційноздатний.

Іонний зв'язок

Це хімічний зв'язок, який виникає між протилежно зарядженими іонами, шляхом їх електростатичної взаємодії.

Цей зв'язок утворюється між атомами металів і неметалів, тобто елементами, які різко відрізняються один від одного значенням ЕН. Сполук із ІЗ небагато. При звичайних умовах це тверді речовини з високими значеннями температур кипіння та топлення. У найбільш іонній сполуці CsF 89 % припадає на долю ІЗ – решта – КЗ. Для кількісної оцінки долі хімічного зв'язку, яка припадає на іонний, введено поняття **ступеня іонності зв'язку**. Він прямо пропорційний різниці ВЕН атомів елементів, що утворюють хімічний зв'язок.

Наприклад: Серед речовин LiH, NaH, KH, RbH визначити сполуку з найбільшим ступенем іонності, якщо їх ВЕН дорівнює Li = 1,0; Na = 0,9; K = 0,89; Rb = 0,88; H = 2,15.

$$\Delta ВЕН_{Li-H} = ВЕН_H - ВЕН_{Li} = 2,15 - 1 = 1,15$$

$$\Delta ВЕН_{N-H} = ВЕН_H - ВЕН_N = 2,15 - 0,9 = 1,25$$

$$\Delta ВЕН_{K-H} = ВЕН_H - ВЕН_K = 2,15 - 0,89 = 1,26$$

$$\Delta ВЕН_{Rb-H} = ВЕН_H - ВЕН_{Rb} = 2,15 - 0,88 = 1,27$$

Таким чином, для наведених речовин RbH має найбільший ступінь іонності.

Металевий зв'язок

Металевий зв'язок - це хімічний зв'язок, який виникає між позитивно зарядженими іонами металів та узагальненими електронами, шляхом їх електростатичного притягіння.

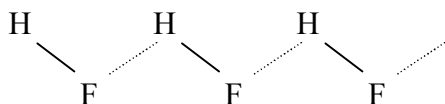
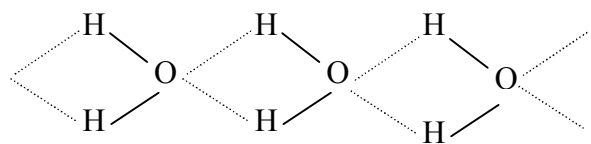
Металевий зв'язок реалізується у металах і сплавах, які знаходяться у конденсованому (твердому) стані.

Металевий зв'язок утворюється тому, що атоми металів мають багато вільних орбіталей, і невелика кількість електронів може вільно переміщуватися по всій кристалічній решітці металу, зв'язуючи велику кількість позитивно заряджених іонів металу.

Водневий зв'язок

Водневий зв'язок (ВЗ) утворюється між молекулами, до складу яких входить H і один з найбільш електронегативних елементів – F; O; N.

Речовини з ВЗ мають аномальні властивості, підвищенні значення температур топлення та кипіння, високу теплоємність, густину та інше. Розрізняють внутрішньомолекулярний та міжмолекулярний водневий зв'язок.

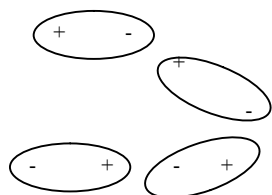


Водневий зв'язок має такі властивості як **насиченість** та **направленість** і утворюється за донорно-акцепторним механізмом, що дозволяє розглядати водневий зв'язок як різновид ковалентного зв'язку. ВЗ на порядок слабший за іонний та ковалентний зв'язки.

6 МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ

Між молекулами як між атомами існує взаємодія. Вона відбувається без участі електронів (за рахунок електростатичного притягіння). Існують три види такої взаємодії:

1. Орієнтаційна взаємодія має місце між полярними молекулами, які при зближенні намагаються орієнтуватися за рахунок диполь-дипольної взаємодії.

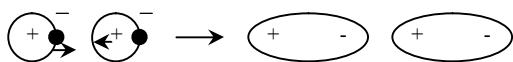


2. Індукційна взаємодія виникає між полярними та неполярними молекулами, коли під дією електричного поля полярної молекули у неполярної виникає тимчасовий індукційний диполь. Взаємодія постійного та індуктивного диполя призводить до індукційної взаємодії.



3. Дисперсійна взаємодія виникає між неполярними молекулами, коли внаслідок безперервного руху електронів та коливань ядер в молекулах виникають миттєві мікродиполі.

Синхронізоване виникнення та зникнення тимчасових мікродиполів призводить до появи дисперсійної взаємодії:



7 ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Хімічні реакції можуть супроводжуватися виділенням або поглинанням енергії, тобто енергетичними (тепловими) ефектами.

Розділ хімії, що вивчає ці явища називається **термохімією**.

Термохімія як складова частина термодинаміки оперує цілим рядом понять та законів. Найважливіші з них такі:

Система – це тіло або група тіл, що уявно відокремлені від навколишнього середовища. Системи бувають *гомогенні (однорідні)* та *гетерогенні (різномірні)*.

Гомогенні системи складаються з однієї фази.

Гетерогенні системи складаються з двох або більше фаз.

Фаза – це частина системи, однорідна за властивостями та складом у всіх точках та відокремлена від інших частин системи поверхнею розподілу.

Системи розподіляють на *відкриті, закриті* та *ізолювані*.

Відкритою називається система, яка обмінюється з навколишнім середовищем як речовиною так і енергією.

Закрита – це система, яка здатна обмінюватися з навколишнім середовищем тільки енергією.

Ізолювана – це система, яка не може обмінюватися з навколишнім середовищем ні енергією, ні речовиною (газ або нафта, які знаходяться в надрах Землі).

Властивість системи

Будь-яка властивість системи, що є незалежною перемінною, називається **термодинамічним параметром системи** (Т, р, V, склад).

Будь-яка властивість системи, яка не є незалежною перемінною називається **термодинамічною функцією стану** (внутрішня енергія (U), ізотермічний потенціал (G) та ін.).

Внутрішня енергія – це енергія обертового та поступового руху молекул, коливань атомів в молекулі, руху електронів.

Абсолютне значення (U) визначити неможливо. Можливо виміряти лише зміну при переході з одного стану в інший.

Різні системи здатні по-різному обмінюватися енергією з навколишнім середовищем. Це залежить від термодинамічного типу реакції (*ізохорного* чи *ізобарного*).

Кількість енергії, яка виділяється або поглинається при ізохорних реакціях, витрачається на зміну внутрішньої енергії системи:

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$$

Кількість енергії, яка виділяється або поглинається при ізобарних реакціях, витрачається не тільки на зміну внутрішньої енергії системи, але й на виконання роботи, пов'язаної зі зміною V системи:

$$Q_p = \Delta U - A, \text{ де } A = p\Delta V = p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Якщо позначити суму $U + pV = H$, де H – теплоємність системи, то:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Тобто, при ізобарних реакціях тепловий ефект дорівнює зміні H системи.

Через те, що більшість хімічних реакцій відбувається при постійному тиску, для характеристики енергетичних ефектів використовують значення ΔH .

Позитивному значенню ΔH відповідає явище поглинання тепла системою, тобто перебігу ендотермічних реакцій.

Негативному значенню ΔH відповідає явище виділення системою тепла, тобто пробігу екзотермічних реакцій.

Для порівняння теплових ефектів різних реакцій прийнято вказувати умови, при яких знаходяться вихідні та кінцеві речовини, а також агрегатний стан всіх учасників реакцій: твердий (т), рідкий (р) чи газоподібний (г).

У більшості випадків теплові ефекти відносять до стандартних умов: $T=298 \text{ K}$ (25°C) та $p=101325 \text{ Па}$.

Тепловий ефект реакції, визначений при цих умовах, називається *стандартним тепловим ефектом (СТЕ)*

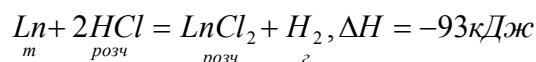
СТЕ, віднесений до 1 моля при утворенні складної речовини із простих речовин називають *стандартною ентальпією утворення речовини*.

СТЕ, віднесений до 1 молю згоряння речовини в кисні (O_2) називається *стандартною ентальпією речовини*.

$$\Delta H_{298,сч}^0(x)$$

$$\Delta_f H_{298}^0 \text{ і } \Delta H_{298,сч}^0 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$$

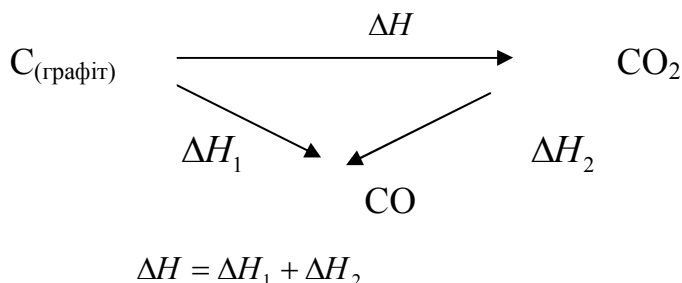
Хімічні рівняння, в яких зазначений тепловий ефект, називаються *термохімічними рівняннями*. Наприклад:



Основа термохімії – закон Гесса (1850 р.)

Тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового та кінцевого стану системи і не залежить від кількості проміжних стадій процесу, тобто від способу переходу системи від початкового стану в кінцевий.

Наприклад:



Висновок:

1. Тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних ентальпій утворення продуктів реакції за винятком суми стандартних ентальпій утворення вихідних речовин:

Наприклад:

$$aA + bB = mM + nN$$
$$\Delta H_{298}^0 (x.p.) = [m\Delta fH_{298}^0 (M) + n\Delta fH_{298}^0 (N)] - [a\Delta fH_{298}^0 (A) + b\Delta fH_{298}^0 (B)]$$

2. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі стандартних ентальпій згорання вихідних речовин за винятком суми стандартних ентальпій згорання кінцевих речовин.

$$\Delta H_{298}^0 (x.p.) = [a\Delta fH_{298cz}^0 (A) + b\Delta fH_{298cz}^0 (B)] - [m\Delta fH_{298cz}^0 (M) + n\Delta fH_{298cz}^0 (N)]$$

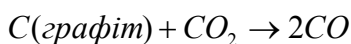
Для характеристики калорійності будь-якого палива використовують поняття *теплотворна властивість* – кількість теплоти, яка виділяється при згорянні 1 кг твердого чи рідкого палива або 1 м³ газоподібного палива.

Енергія Гібса. Ентропія

Більшість хімічних реакцій – це результат одночасного перебігу двох явищ:

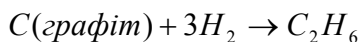
1. Прагнення системи перейти у стан з найменшою енергією
Кількісною характеристикою цього прагнення є ΔH (для ізобарних реакцій).
2. Прагнення системи перейти в найбільш неупорядкований стан.
Кількісною характеристикою цього прагнення є зміна ентропії - ΔS .

До хімічних реакцій, які супроводжуються збільшенням ентропії, відносять реакції, перебіг яких призводить до збільшення об'єму системи.



Для таких реакцій $\Delta S > 0$.

До хімічних реакцій, які супроводжуються зменшенням ентропії, відносять реакції, перебіг яких призводить до зменшення об'єму системи.



Для таких реакцій $\Delta S < 0$.

Для порівняння абсолютних ентропій різних речовин їх вимірюють при тиску 101325 Па та $T=298\text{ K}$, тобто при н.у.

Абсолютна ентропія речовини кількістю один моль при стандартних умовах називається *стандартною ентропією речовини* ($S_{298}^0(k)$) $[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}]$.

Через те, що ентропія є функцією стану – її зміна в процесі перебігу хімічної реакції повинна знаходитися у відповідності з першим висновком із закону Гесса.

$$\Delta S_{298}^0(x.p.) = [mS_{298}^0(H) + nS_{298}^0(N)] - [aS_{298}^0(A) + bS_{298}^0(B)]$$

Функція стану системи, яка одночасно враховує вплив як ентальпійного, так і ентропійного факторів на хід хімічної реакції, є енергія Гібса (ΔG)

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

Умовою принципової можливості перебігу будь-якої хімічної реакції є від'ємне, негативне значення ΔG : $\Delta G < 0$ (можлива реакція).

Умовою принципової неможливості перебігу будь-якої хімічної реакції є додатне, позитивне значення ΔG : $\Delta G > 0$ (неможлива реакція)

Якщо $\Delta G = 0$, то система знаходиться у стані хімічної рівноваги.

Через те, що ΔG є функцією стану, її зміна в процесі перебігу реакції повинна бути у відповідності з першим висновком із закону Гесса:

$$\Delta S_{298}^0(x.p.) = [mS_{298}^0(H) + nS_{298}^0(N)] - [aS_{298}^0(A) + bS_{298}^0(B)]$$

8 ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Розділ хімії, який вивчає швидкість хімічної реакції та вплив на швидкість таких факторів як концентрація реагуючих речовин, температура, тиск (якщо одна з речовин – газ), каталізатори та інші називається *хімічною кінетикою*.

Під швидкістю хімічної реакції розуміють зміну концентрації вихідних речовин або продуктів реакції за одиницю часу $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$.

Розрізняють *середню* та *істинну* швидкість хімічної реакції.

Середня швидкість хімічної реакції визначається як зміна концентрації вихідних речовин або продуктів реакції за певний відрізок часу:

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \quad A \rightarrow B(N_2O_4 \rightarrow 2NO_2)$$

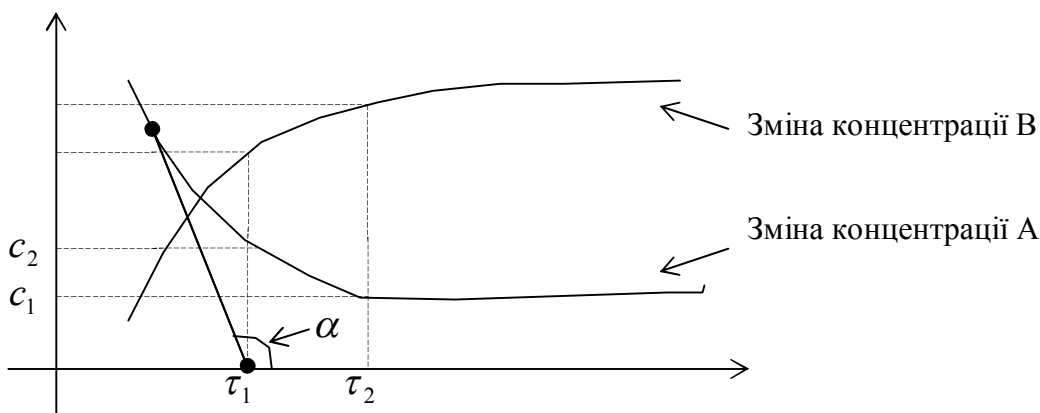


Рисунок 1 – Кінетична залежність концентрації вихідних речовин або продуктів реакції за певний відрізок часу

Істинна швидкість хімічної реакції визначається як зміна концентрації вихідних речовин або продуктів реакції у певний момент часу, тобто за нескінченно малий відрізок часу:

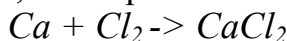
$$\vec{v}_{icm} = \pm \frac{\partial c}{\partial \tau} = tg \alpha$$

\vec{v}_{icm} дорівнює куту нахилу дотичної до кривої $c = f(\tau)$.

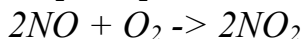
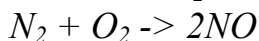
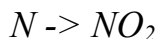
Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин (закон діючих мас). Кінетичне рівняння реакції

Всі хімічні реакції поділяють на прості та складні:

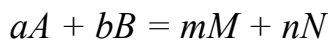
До простих відносять реакції, які перебігають в одну стадію :



До складних хімічних реакцій відносять реакції, які перебігають в дві або більше стадій:



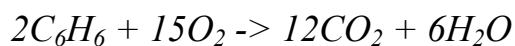
Для простих гомогенних реакцій швидкість прямопропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні відповідної хімічної реакції (Закон діючих мас):



$$v = k * c^a(A) * c^b(B) - \text{кінетичне рівняння реакції,}$$

де $c^a(A) * c^b(B)$ – молярні концентрації речовин А і В (моль/л), а і b – стехіометричні коефіцієнти у рівнянні хімічної реакції, k – коефіцієнт пропорційності або константа швидкості, що залежить від температури та природи реакції та речовин. Якщо $c(A) = c(B)$, то $k = v$.

Для гетерогенних систем у кінетичне рівняння не входить концентрація речовин, що знаходяться у більш конденсованому стані. Наприклад:



$$v = k * c^{15}(O_2).$$

Вплив температури на швидкість хімічної реакції (Правило Вант-Гоффа, рівняння Арреніуса)

Правило Вант-Гоффа: При підвищенні температури на кожні 10⁰С швидкість реакції збільшується в 2–4 рази.

$$v_{t_2} = v_{t_1} * \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = v_{t_1} * \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}, \text{ або } kt_2 = kt_1 v_{t_1} \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$$

де γ – температурний коефіцієнт реакції, що змінюється від 2 до 4. Із аналізу цього рівняння видно, що при збільшенні температури в арифметичній прогресії швидкість збільшується в геометричній.

Для пояснення цієї особливості Арреніус висунув ідею, що збільшення температури призводить до збільшення чисельності так званих «активних молекул», при зіткненні яких утворюються продукти реакції і запропонував рівняння, яке більш точно описує залежність швидкості реакції від температури:

$$k = A * e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

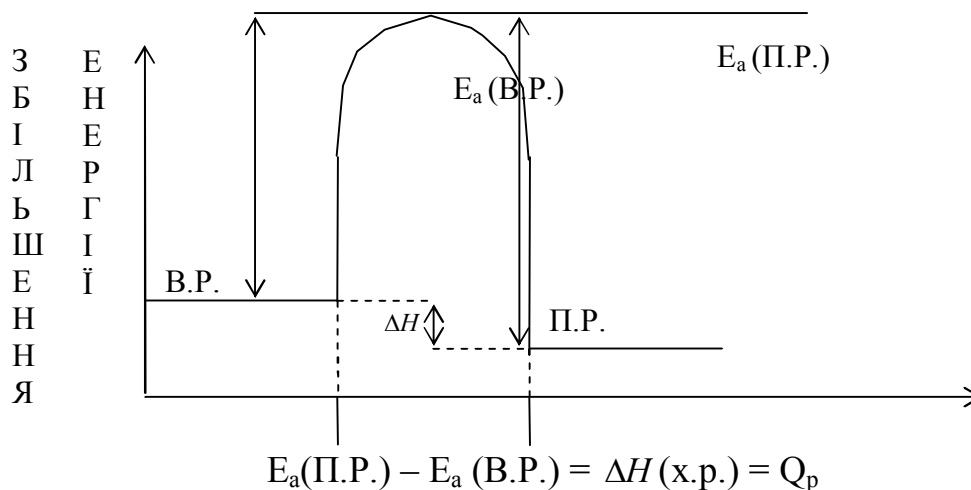
де A – множник Арреніуса, пропорційний числу зіткнень молекул. E_a – енергія активації - мінімальна енергія, яку треба надати молекулам, щоб вони стали активними (кДж/моль), e – підстава натурального логарифму.

В логарифмічній формі рівняння Арреніуса має такий вигляд:

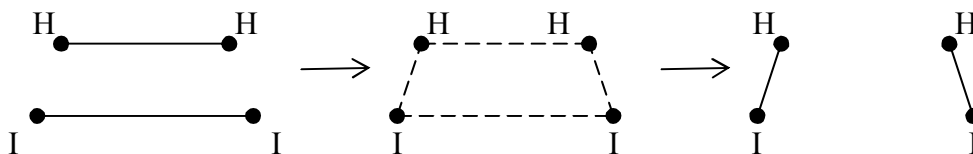
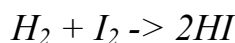
$$\ln \frac{kT_2}{kT_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 * T_2} \right) \quad 2,3 \lg \frac{kT_2}{kT_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 * T_2} \right)$$

Реакції, які потребують для свого перебігу підводу енергії зовні, починаються з ослаблення або розриву зв'язків між атомами в молекулах реагуючих речовин, при цьому система переходить в перехідний стан, який називають *активованим комплексом (АК)*.

АК існує дуже короткий час, швидко розпадається з утворенням продуктів реакції та виділенням енергії. Схематично, це можна зобразити так:



Наприклад:



9 ХІМІЧНА РІВНОВАГА. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЄ

Розрізняють оборотні та необоротні хімічні реакції.

Хімічні реакції, при яких вихідні речовини повністю перетворюються в продукти називаються *незворотними*.

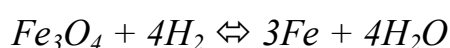
Хімічні реакції, які можуть протікати в двох взаємопротилежних напрямках називають *зворотними*.

Межею перебігу оборотних реакцій є досягнення стану хімічної рівноваги, при якому швидкість прямої реакції стає рівною швидкості зворотної реакції.

Відношення добутку молярних рівноважних концентрацій кінцевих речовин до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин стає сталою величиною, яку називають *константою рівноваги* та позначають k_c .

$$aA + bB = mM + nN \quad k_c = \frac{[M]^m * [N]^n}{[A]^a * [B]^b}$$

У випадку гетерогенних систем у вираз k_c не входять концентрації речовин, які знаходяться у більш конденсованому стані. Наприклад:



$$k_c = \frac{[H_2O]^4}{[H_2]^4}$$

K_c зв'язана з енергією Гібса співвідношенням:

$$\boxed{\Delta G = -RT \ln k_c} \quad \text{чи} \quad \boxed{\lg k_c = -\frac{52.3}{T} \Delta G}, \quad \text{а при } T=298\text{K} \quad \boxed{\lg k_c = -0.175 \Delta G}$$

$$\Delta H - T\Delta S = -RT \ln k_c$$

$$-\frac{\Delta H}{T} + \Delta S = R \ln k_c$$

$$R \ln k_c = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

$$8.31 * 2.3 \lg k_c = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

На стан хімічної рівноваги впливають такі фактори: c , t , p . При зміні одного з цих факторів система переходить з стану рівноваги до іншого стану, цей перехід називається *зміщенням хімічної рівноваги*.

Вплив концентрації на стан хімічної рівноваги

При збільшенні концентрації (c) вихідних речовин або зменшенні концентрації кінцевих речовин прискорюється пряма реакція, тобто рівновага зміщується зліва направо.

Зменшення концентрацій вихідних речовин або збільшення концентрації кінцевих речовин прискорює зворотною реакцію, тобто зміщує рівновагу з права наліво.

Вплив температури на стан хімічної рівноваги

Підвищення температури в системі прискорює ендотермічну реакцію. Зниження температури прискорює екзотермічну реакцію.

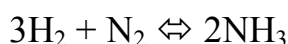
Вплив тиску на стан хімічної рівноваги

Збільшення тиску в системі призводить до прискорення реакції, що перебігає з зменшенням числа газоподібних молекул.

Зменшення тиску в системі призводить до прискорення реакції, що перебігає з збільшенням числа газоподібних молекул.

Принцип зміщення хімічної рівноваги Ле Шательє: якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, подіяти зовні, то прискорюється та з двох протилежних реакцій, яка ослаблює цю дію.

Приклад: Визначити напрямок зміщення рівноваги в системі:



Якщо $\uparrow c$, то \leftarrow

Якщо $\downarrow t$, то \rightarrow

Якщо $\uparrow p$, то \rightarrow

10 РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Електролітами називають речовини, які при певних умовах утворюють іони.

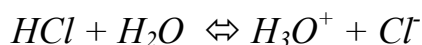
Розрізняють істинні та потенційні електроліти.

До *істинних електролітів* відносять речовини з іонною кристалічною решіткою: це практично всі солі та деякі основи (лужних та лужноземельних металів). Істинні електроліти утворюють іони як в розчиненому, так і в розтопленому станах:



До *потенційних електролітів* відносять речовини з молекулярною кристалічною решіткою. Це практично всі кислоти та деякі основи.

Потенційні електроліти утворюють іони тільки в наслідок взаємодії з молекулами розчинника:



Через те, що кристалічна решітка істинних електролітів складається з вже готових іонів, процес утворення ними іонів називається *електролітичною дисоціацією*. Процес утворення іонів потенційними електролітами називають *електролітичною іонізацією*.

Всі істинні електроліти відносять до сильних електролітів.

Всі потенційні електроліти відносять до сильних, слабких та електролітів середньої сили.

Кількісно здібність потенційних електролітів утворювати іони характеризують *ступенем та константою дисоціації*. Ступінь дисоціації, ($\alpha(x)$), визначають за формулою:

$$\alpha(x) = \frac{c_{дисоц.}(x)}{c_{загальн.}(x)},$$

де $c_{дисоц.}$ – концентрація молекул, що розпались на іони, $c_{загальн.}$ – загальна концентрація речовини у розчині.

Для сильних електролітів $\alpha = 1$ або 100 %

Для слабких електролітів $\alpha < 1$ або < 100 %

У розчині потенційних електролітів слабкої та середньої сили завжди поряд з іонами присутні також і молекули, які не розпалися на іони. Між ними встановлюється хімічна рівновага, яку характеризують константою рівноваги. Останню у випадку електролітів називають *константою дисоціації*, яку можна визначити за формулою:

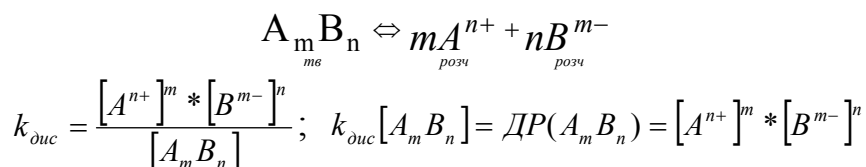


$k_{дис}$ пов'язана з α співвідношенням, яке називають *законом розбавлення Оствальда*

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_{дис}(x)}{c_{загал}(x)}}$$

Висновок: із зменшенням концентрації електроліту ступінь дисоціації збільшується.

Спроможність малорозчинних електролітів розчинятись у воді також характеризують константою дисоціації, у вираз якої не входить концентрація речовини, що знаходиться у твердому стані.



Добуток молярних рівноважних концентрацій іонів малорозчинного електроліту у його насиченому розчині при постійній температурі є сталою величиною, яку називають *добутком розчинності*.

Властивості розчинів сильних електролітів

Кількість іонів у розчинах сильних електролітів характеризується концентрацією $c(x)$ та активністю $a(x)$.

$a(x) = f(x) \cdot c(x)$, де $f(x)$ – коефіцієнт активності іону. Для нескінченно розведених розчинів $f(x) \approx 1$, у більш концентрованих розчинах він завжди менше 1.

Реакції у розчинах електролітів

Реакції у розчинах електролітів перебігають не між молекулами, а між іонами і мають місце, коли внаслідок реакції утворюються:

- 1) малорозчинні речовини;
- 2) леткі речовини;
- 3) малодисоційовані речовини.

При написанні іонних рівнянь реакцій речовини малорозчинні, леткі та малодисоційовані записують у вигляді молекул, а всі інші – у вигляді іонів.

11 ІОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК

Вода є потенційним електролітом, який дуже слабо іонізований.



Через те, що процес іонізації води є оберненим його кількісно характеризують константою рівноваги чи *добутком іонізації або іонним добутком води*:

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

$$k_{H_2O} = 10^{-14} \text{ при } t=22^\circ\text{C}$$

У хімічно чистій воді концентрація іонів водню дорівнює концентрації гідроксоіонів і дорівнює 10^{-7} моль/л.

$$[H^+] = 10^{-7}$$

$$\lg[H^+] = -7 \lg 10$$

$$-\lg[H^+] = 7$$

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

$$pH = 7 - \text{нейтральне середовище}$$

$$pH < 7 - \text{кисле середовище}$$

$$pH > 7 - \text{лужне середовище}$$

$$k_{H_2O} = 10^{-14} \quad p k_{H_2O} = 14 \quad pH + pOH = 14$$

$$[OH^-] = 10^{-7}$$

$$\lg[OH^-] = -7 \lg 10$$

$$-\lg[OH^-] = 7$$

$$-\lg[OH^-] = pOH - \text{водневий показник}$$

$$pOH = 7 - \text{нейтральне середовище}$$

$$pOH < 7 - \text{лужне середовище}$$

$$pOH > 7 - \text{кисле середовище}$$

12 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Реакція взаємодії солей з водою, яка призводить до утворення слабких або малорозчинних електролітів, називається *гідролізом солей*.

Гідролізу піддаються солі, які утворені:

- а) слабкою кислотою та слабкою основою;
- б) слабкою кислотою та сильною основою;
- в) сильною кислотою та слабкою основою.

Солі, утворені сильною кислотою та сильною основою гідролізу не зазнають. Розчин солей, утворених сильною кислотою та сильною основою, має середовище та $\text{pH} = 7$.

Сильні кислоти:

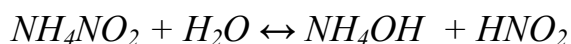
HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 ,
 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HMnO_4 , H_2SeO_4

Сильні основи:

LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH ,
 Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2

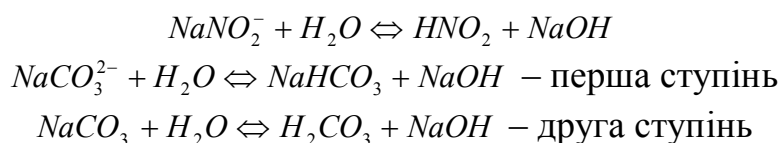
При гідролізі солі, утвореної слабкою кислотою та слабкою основою, взаємодіють з водою як катіон, так і аніон солі з утворенням слабкої кислоти та слабкої основи. $\text{pH} \approx 7$.

Приклад:



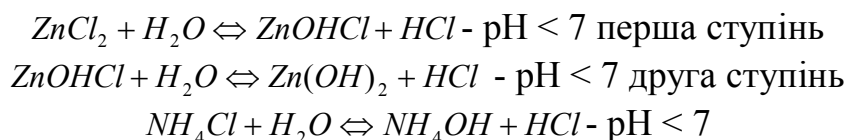
При гідролізі солі, утвореної слабкою кислотою та сильною основою, з водою взаємодіє тільки кислотний залишок солі. При цьому утворюється слабка кислота (якщо залишок однозарядний) або кисла сіль (якщо залишок багатозарядний), а також сильна основа. Тому розчин такої солі має лужне середовище з $\text{pH} > 7$.

Приклад:



При гідролізі солі, утвореної слабкою основою та сильною кислотою з водою взаємодіє тільки катіон солі. При цьому утворюється слабка основа (якщо катіон однозарядний) або основна сіль (якщо катіон багатозарядний), а також сильна кислота. Тому розчин такої солі має кислотне середовище з $\text{pH} < 7$.

Приклад:



При підвищенні температури та розбавленні розчину солі інтенсивність гідролізу зростає. Для кількісної оцінки здібності тієї чи іншої солі до гідролізу використовують значення ступеня гідролізу (h) та константу гідролізу ($k_{\text{гід.}}$).

$$h = \frac{c_{\text{гідр.}}(x)}{c_{\text{загальн.}}(x)}$$

– є відношення тієї концентрації солі, яка зазнала гідролізу

до загальної концентрації солі у розчині.

Ступінь гідролізу (h) пов'язана з ($k_{\text{гід.}}$) відношенням, яке виплаває з закону розбавлення Оствальда:

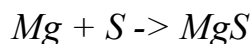
$$h = \sqrt{\frac{k_{\text{гідр}}}{c_{\text{загальн}}}}$$

13 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

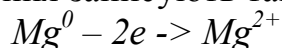
Окисно-відновними називають реакції, які супроводжуються або зміною електричної конфігурації, або зміною електронної густини атомів, що входять до складу реагуючих між собою іонів, молекул, або кристалів.

Якщо окисно-відновні реакції супроводжуються зміною електронної конфігурації атомів, то говорять про повний перехід електронів від одного атома до іншого.

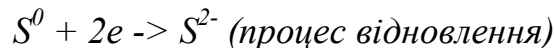
При цьому процес віддачі електронів називають *окисненням* і наприклад, для реакції:



Процес окиснення записують так:



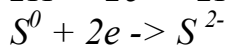
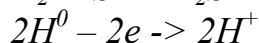
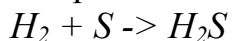
Процес приєднання електронів називають процесом *відновлення* і записують так:



Але при перебігу більшості окисно-відновних реакцій має місце не повний перехід, а лише зміщення електронів від одного атома до іншого. В такому випадку говорять про умовний перехід електронів від одного учасника реакції до іншого.

А процеси окиснення і відновлення записують так саме як і при повному переході електронів.

Наприклад:



У сполуках H_2S та MgS має місце нерівномірний розподіл електронів між атомів, який називають *окиснюваністю*. Причому атому від якого повністю, або частково змістилися електрони приписують *позитивну*

окиснюваність, а атому, до якого зміщуються електрони – приписують *негативну* окиснюваність.

Кількісно окиснюваність характеризують окиснювальним числом або ступенем окиснення (СО).

СО – число електронів, які (умовно або реально) перейшли від одного атома до іншого в процесі хімічної реакції.

Розрізняють *нищу*, *вищу* та *проміжну* ступені окиснення елемента.

Вища СО елемента дорівнює номеру групи у П.С. із знаком «+», за виключенням $O^{+2(+6)}$, $F^{0(+7)}$, $Fe^{+6(+8)}$, $Cu^{+2(+1)}$, $Ag^{+3(+1)}$, та інші. У вищій СО елемент проявляє тільки окиснювальні властивості, тобто може тільки приєднувати електрони.

Нижча СО для металів дорівнює нулю. Для неметалів нижча ступінь окиснення дорівнює різниці між номером групи та числом 8. Номер групи показує скільки електронів знаходиться у неметалу на зовнішньому рівні, а 8 – це максимальне число електронів, яке може знаходитися на цьому рівні, окрім Н, Не та В. У нижчій СО елемент проявляє тільки відновні властивості, тобто має здатність тільки віддавати електрони.

Проміжна СО – це всі інші, характерні для атома даного елемента СО, що знаходяться у межах між вищою та нижчою СО. У проміжній СО елемент проявляє окиснювально-відновну двоїстість властивостей.

Користуючись поняттями про вищу і нищу СО, можна виявити функцію певної частинки ОВР.

Наприклад:

Визначте функцію частинок NH_3 , H_2SO_4 , Al , SeO_2 , KI в ОВР

1. Визначають ступінь окиснення атомів всіх елементів і виявляють центральний атом.

| | | |
|-------------|--------|------|
| - відновник | | |
| В.СО | NH_3 | Н.СО |
| +5 | | -3 |

| | | |
|-----------|-----------|------|
| - окисник | | |
| В.СО | H_2SO_4 | Н.СО |
| +6 | | -2 |

Al^0 – відновник
 SeO_2 – окисник

KI – відновник
 Cr_2O_7 – окисник

Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

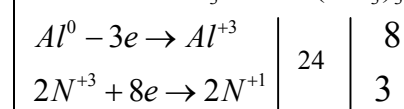
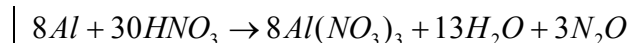
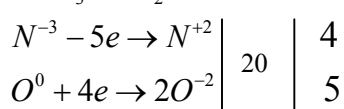
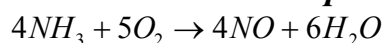
Існує два методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій:

1. Метод електронного балансу.
2. Метод електронно-іонного балансу.

Складання рівнянь окисно-відновних реакцій базується на двох принципах:

1. Число відданих електронів в окисно-відновній реакції завжди дорівнює числу прийнятих електронів.
2. Кожну окисно-відновну реакцію можна умовно розділити на дві напівреакції (окиснення і відновлення).

Метод електронного балансу



Алгоритм складання рівнянь окисно-відновних реакцій:

1. Визначаємо ступені окиснення атомів елементів і знаходимо атоми тих елементів, які змінили свої ступені окиснення.
2. Приводимо напівсхеми реакцій відновлення та окиснення у відповідність із законом збереження мас
3. Приводимо напівсхеми у відповідність із законом збереження заряду, для цього виявляємо число відданих та прийнятих електронів.
4. Вирівнюємо число відданих та прийнятих електронів, обираючи найменше загальне кратне для кількості відданих та прийнятих електронів, визначаємо коефіцієнти для напівсхем окисника та відновника.
5. Підставляємо знайдені коефіцієнти у систему реакції.

Метод електронно-іонного балансу

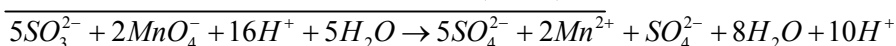
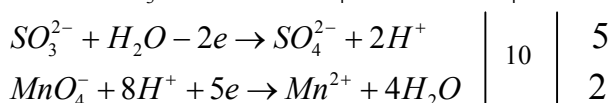
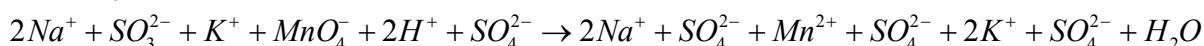
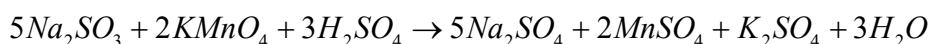
1. Записують схему реакцій.
2. Переписують її у повній іонній формі.
3. Виявляють іони та інші частинки, які змінилися в процесі реакції ступені окиснення, на їх основі складають дві напівсхеми (окиснення та відновлення).
4. Приводять напівсхеми у відповідність до закону збереження мас. Оскільки розчини можуть бути кислими, нейтральними або лужними, вирівнювання атомів кисню у кожних із цих середовищ має певні правила, з'ясувати які можливо на основі наступної таблиці 5:

Таблиця 5 – Способи доповнення нестачі атомів кисню

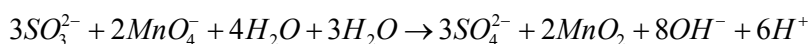
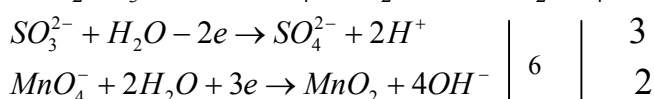
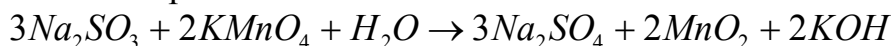
| Середовище | Недостача атомів кисню, доповнюємо | |
|------------|--|---|
| | У вихідних іонах | У кінцевих іонах |
| Кисле | Відповідним числом молекул H_2O (які перетворюються у іони H^+) | Відповідним числом молекул води (які утворюються за рахунок взаємодії іонів H^+ з надлишковим киснем) |
| Нейтральне | Відповідним числом молекул H_2O (які перетворюються у іони H^+) | Подвійним числом гідроксогруп OH^- (які утворюються з молекул H_2O) |
| Лужне | Подвійним числом гідроксогруп OH^- (які утворюються з молекул H_2O) | Подвійним числом гідроксогруп OH^- (які утворюються з молекул H_2O) |

Приклад.

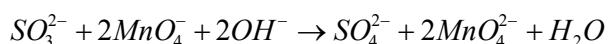
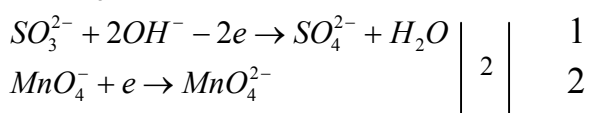
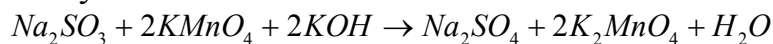
1. Кисле



2. Нейтральне



3. Лужне



Типи окисно-відновних реакцій:

1. Міжмолекулярні окисно-відновні реакції. Атоми окисника знаходяться в молекулі однієї речовини, а атоми відновника – у молекулі іншої речовини.

2. Внутрішньомолекулярні окисно-відновні реакції. Атоми окисника і відновника – різні елементи, які входять у склад однієї речовини.

3. Діспропорціювання. Окисником і відновником є атом одного і того ж елемента, що входять у склад однієї речовини.

Напрямок перебігу окисно-відновних реакцій

Окисно-відновні реакції перебігають тільки у тому напрямі, який характеризується позитивним значенням *електрорушійної сили*, що дорівнює різниці між стандартним електродним потенціалом окисника і стандартним електродним потенціалом відновника.

$$\Delta E_{298}^0 (x.p.) = \varepsilon_{(ок)} - \varepsilon_{(відн)}$$

Константа хімічної рівноваги пов'язана з електрорушійною силою таким співвідношенням:

$$\lg k_c = \frac{\Delta E_{298}^0(x.p.) : n}{0,059},$$

де n – число електронів, що приймають участь у реакції.

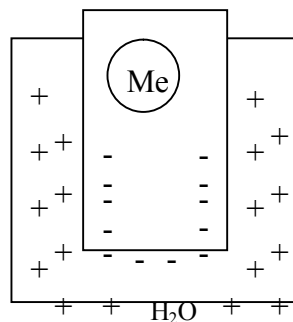
14 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ І ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

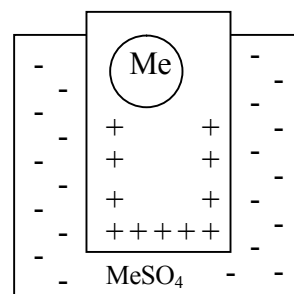
Електрохімія – це розділ хімії, що вивчає процеси, які викликані дією електричного струму (електроліз) або супроводжуються виникненням електричного струму (гальванічні елементи, акумулятори).

Розглянемо процеси, які перебігають при зануренні пластинки металу у воду або у розчин солі цього металу (таку пластину називають *електродом*).

При зануренні пластинки металу у воду полярні молекули води «виривають» позитивно заряджені іони металів із кристалічної решітки і у гідратованому вигляді переводять у розчин, який поблизу пластинки заряджується позитивно, а поверхня пластинки внаслідок надлишку в ній електронів – негативно.



При зануренні пластинки металу у розчин його солі катіони металу із розчину входять у кристалічну решітку металу, внаслідок чого поверхня пластинки заряджується позитивно, а розчин через надлишок аніонів – негативно.



Таким чином при зануренні пластинки металу у воду або розчин його солі на межі розподілу двох фаз виникає певна різниця потенціалів, що обумовлює утворення подвійного електричного шару.

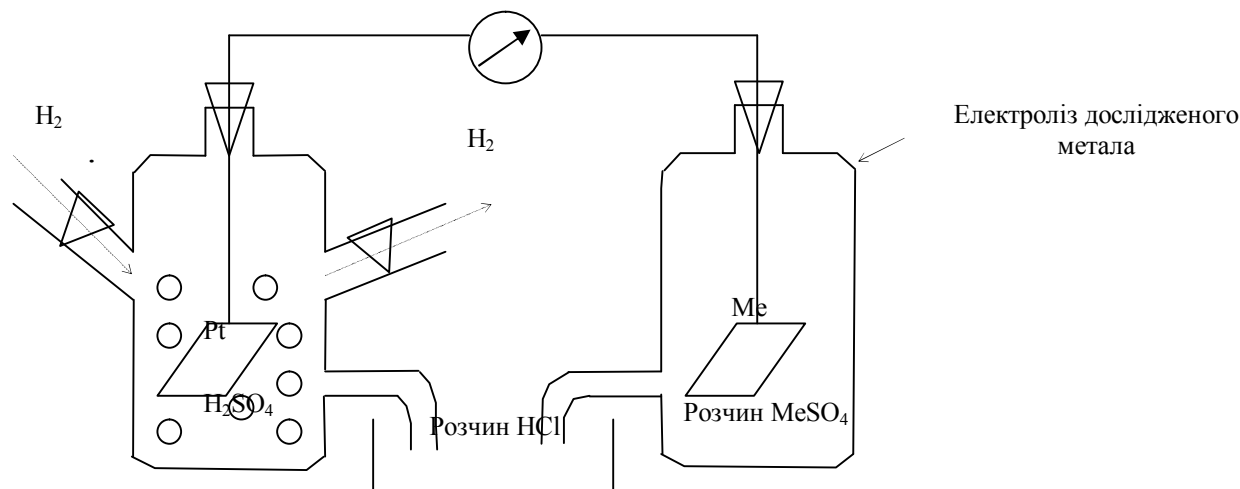
Різницю потенціалів називають *електродним потенціалом металу*. Його величина залежить від природи самого металу, температури розчину, концентрації іонів металу у цьому розчині і визначається за формулою *Нернста*:

$$\varepsilon_{\frac{Me^{n+1}}{Me^0}} = \varepsilon_{\frac{Me^{n+1}}{Me^0}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg a(Me^{n+1}),$$

де $\varepsilon_{\frac{Me^{n+1}}{Me^0}}^0$ – стандартний електронний потенціал металу, тобто потенціал, виміряний при стандартних умовах, n – ступінь окиснення металу, F – стала Фарадея (96500 Кл).

$$\varepsilon_{\frac{Me^{n+1}}{Me^0}} = \varepsilon_{\frac{Me^{n+1}}{Me^0}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c(Me^{n+1})$$

Абсолютне значення електродного потенціалу визначити неможливо, тому його вимірюють відносно так званого електроду порівняння. Найчастіше таким електродом є стандартний водневий електрод, потенціал якого умовно прийнятий за нуль



$$EPC(z.e.) = \varepsilon_{\frac{Me^{n+1}}{Me^0}}^0 - \varepsilon_{\frac{H^+}{H^2}}^0 = \varepsilon_{\frac{Me^{n+1}}{Me^0}}^0$$

Для визначення стандартного електродного потенціалу металу складають гальванічний ланцюг із стандартного водневого електроду і електроду дослідного металу і вимірюють його електрорушійну силу. Через те, що потенціал стандартного водневого електроду дорівнює нулю, електрорушійна сила гальванічного ланцюга буде дорівнювати стандартному електронному потенціалу металу.

Виміряні таким чином стандартні електродні потенціали, що розташовані у порядку їх зростання, утворюють ряд стандартних електродних потенціалів металів:

Li, K Ca, Na, Mg, Al, Ti, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Bi, Cu, Ag, Hg, Pt, Au

З ряду стандартних електродних потенціалів металів можна зробити такі висновки:

1. Чим менший електродний потенціал металу, тим більш активний метал.
2. Кожний метал в ряду стандартних електродних потенціалів металів витискає наступні за ним метали із розчинів їхніх солей.

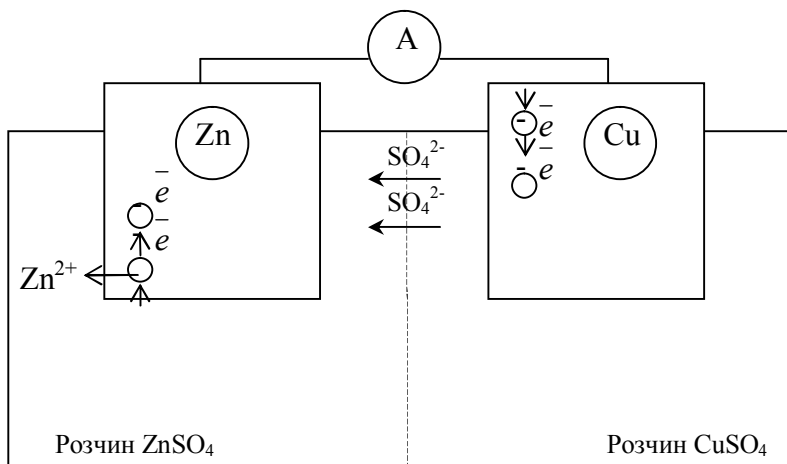
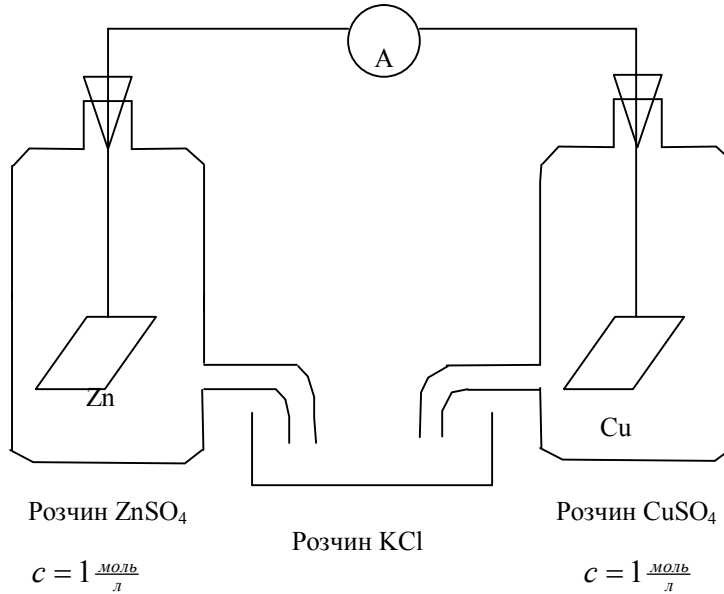
Гальванічні елементи (ГЕ)

Гальванічними елементами називаються пристрої, при роботі яких енергія хімічних реакцій перетворюється в енергію електричну.

Електрорушійна сила будь-якого гальванічного елемента може бути обчислена як різниця електродних потенціалів металів, що утворюють цей

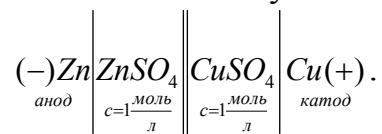
елемент. Слід зазначити, що чим далі один від одного розташовані метали гальванічного елемента, тим більшою електрорушійною силою буде характеризуватися утворений цими металами гальванічний елемент.

Приклад:



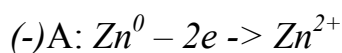
Внутрішній ланцюг

Схему гальванічного елемента записують таким чином:



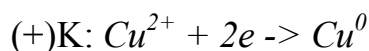
Більш активний метал відіграє роль анода.

При роботі гальванічного елементу цинк, як більш активний метал, виконує роль анода, руйнується, перетворюючись на іони Zn^{2+} :



Вага цинкового електроду зменшується.

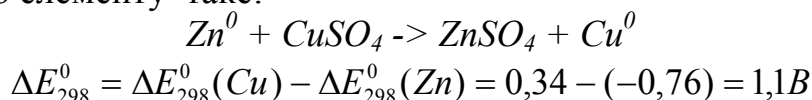
Надлишок електронів по зовнішньому ланцюгу переходить на поверхню міді (катода), яка при цьому тимчасово заряджується негативно. Позитивно заряджені іони міді притягуються негативно зарядженою поверхнею катода і відновлюються:



Вага мідного катода збільшується.

Для вирівнювання надлишку іонів SO_4^{2-} у гальванічному елементі передбачена напівпроникна перегородка, через яку можуть просочуватися іони тільки одного виду (в даному випадку SO_4^{2-}). Внаслідок переходу іону SO_4^{2-} їх концентрація вирівнюється як у прикатодному, так і у прианодному середовищі. Тому такий гальванічний елемент буде працювати доти, поки не розчиниться весь цинковий електрод або поки не відновляться всі іони Cu^{2+} із розчину $CuSO_4$.

Загальне рівняння реакції, що лежить в основі роботи цинк-мідного гальванічного елементу таке:

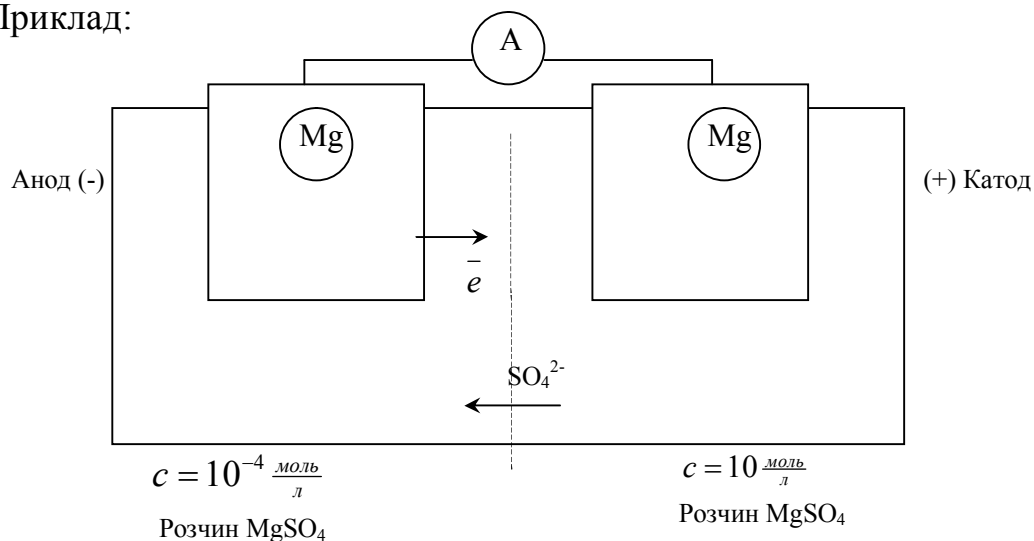


Концентраційні гальванічні елементи

Гальванічні елементи можуть бути складені з електродів, виготовлених з одного і того ж металу і занурені у розчини одного і того ж електроліту, але різної концентрації. Такі гальванічні елементи називають *концентраційними*.

Анодом концентраційних гальванічних елементів є електрод, занурений у розчин електроліту з меншою концентрацією, а катодом – електрод, занурений у розчин електроліту з більшою концентрацією.

Приклад:



Для обчислення електрорушійної сили гальванічного елементу треба використовувати формулу Нернста, тому що концентрації електролітів відрізняються від стандартних.

$$\varepsilon_{\frac{Mg^{2+}}{Mg^0}} = \varepsilon_{\frac{Mg^{2+}}{Mg^0}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c(Mg^{2+}) = -2,36 + \frac{0,06}{2} \lg 10^{-4} = -2,36 - 0,12 = -2,48V$$

$$\varepsilon_{\frac{Mg^{2+}}{Mg^0}} = -2,36 + \frac{0,06}{2} \lg 10 = -2,33V$$

$$EPC = -2,33 - (-2,48) = 0,15V$$

Електрорушійна сила гальванічного елементу пов'язана з енергією Гібса таким співвідношенням:

$$\Delta G_{298}^0 = -nF\Delta E_{298}^0$$

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

Металами називаються елементи, які досить легко віддають свої валентні електрони, перетворюючись при цьому у позитивно заряджені іони. Метали називають **електропозитивними елементами** або **відновлювальними**.

Здатність віддавати електрони, активність металів кількісно характеризують величиною стандартного електродного потенціалу, що має негативне значення для високо активних металів, та позитивне – для малоактивних металів.

Відношення металів до елементарних окиснювачів

Найбільш активними окиснювачами металів є *галогени* (Cl_2 , F_2 , Br_2 , I_2), *халькогени* (O_2 , S , Se , Te) та *пніктогени* (N_2 , P , As).

Механізм взаємодії металів з елементарними окисниками зводиться до того, що метал віддає свої валентні електрони і при цьому окислюється, а елементарний окиснювач приймає ці електрони і відновлюється.

Якщо елемент-окиснювач є галогеном, то продукти реакції називаються *галогенідами*. У випадку використання як окисника фтору одержують продукт окиснення, який називається *фторидом*, якщо Cl – *хлоридом*, Br – *бромидом*, I – *йодидом*.

При використанні у якості окисників металів халькогенів, продукти окиснення називають *халькогенідами*. Причому, якщо окисником є S , то продукти окиснення називаються сульфідами, якщо Se – селенідами, Te – телурідами.

Якщо елементами окиснення металів є пніктогени, то продукти окиснення називаються пніктогенідами, якщо окисником є N_2 – нітридами, P – фосфідами, As – арсенідами.

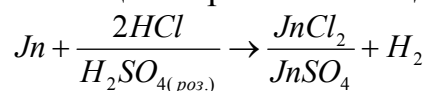
Якщо окисниками металів є C, Si, B, то продукти окиснення називаються відповідно карбідами, силіцидами (силідами) та борідами. У таблиці 6 представлені дані про взаємодію металів з водою.

Таблиця 6 – Відношення металів до води (H₂O)

| Li..... Al | Ti..... H ₂ | Vi..... Au |
|--|---|---|
| Ці метали взаємодіють з H ₂ O уже при кімнатній t ⁰ з відтворенням відповідного гідроксиду та виділенням H ₂ : $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$ Але якщо в результаті взаємодії утворюється нерозчинний або малозчинний гідроксид, то реакція швидко закінчується. По цій причині погано взаємодіє з водою Mg і практично не реагує Al $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$ тільки на поверхні. | Ці метали взаємодіють при підвищенні t ⁰ (t ≥ 1500 ⁰ C) з утворенням відповідного оксиду та водню $2\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$ $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ | Ці метали з H ₂ O не взаємодіють |

Відношення металів до розведених кислот (крім HNO₃)

З розведеними кислотами взаємодіють тільки ті метали, які в ряду стандартних електродних потенціалів розташовані до водню.



Такі кислоти, як HCl, HBr, HI, CH₃COOH, H₂SO₄(розв.) називають кислотами *неокисниками*.

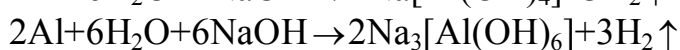
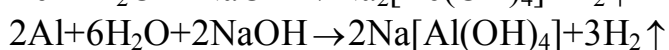
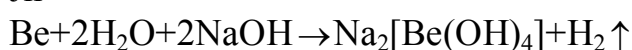
Відношення металів до водних розчинів луг

З лугами взаємодіють тільки 7 металів:

Be, Al, Zn, Sn, Pb

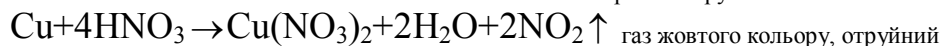
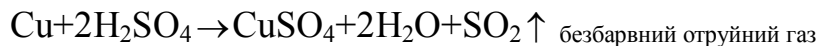
Ga

Jn



Відношення металів до кислот-окисників

Концентрована H_2SO_4 та розведена HNO_3 окислюють метали не катіоном H_2 (через це H_2 не виділяється), а кислотоутворюючим окисником: S або N_2 , які знаходяться у вищому ступені окиснення (+6, +5), тому ці кислоти називають *кислотами-окисниками*:



Методи добування металів

Більшість металів завдяки їх хімічній активності зустрічаються у природі виключно у вигляді сполук хлоридів, сульфідів, сульфатів, силікатів, карбонатів та інше.

У вільному стані зустрічаються тільки Me, що розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів після H_2 . Вони можуть бути добуті шляхом механічного відокремлення від порід. Більшість Me добувають в наслідок хімічної переробки їх природних сполук – руд.

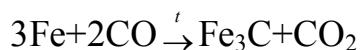
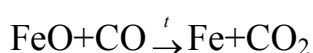
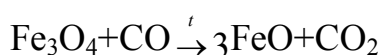
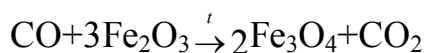
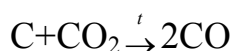
Рудами називають природні сполуки Me, з яких видобування Me є технологічно і екологічно можливим та вигідним.

Найбільш поширеним є *три метода добування Me*:

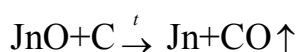
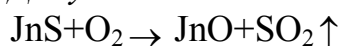
1. Пірометалургійний.
2. Гідрометалургійний.
3. Електрометалургійний.

В основі пірометалургійного методу лежить відновлення Me із їхніх оксидів за допомогою C (коксу), CO (карботермія), активних металів: K, Na, Ca, Al ті інших (металургія) та H_2 .

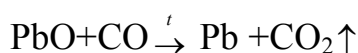
Приклад: добування Fe (доменна піч)



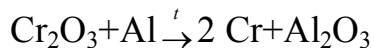
Добування Jn



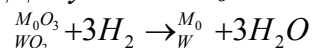
Добування Pb



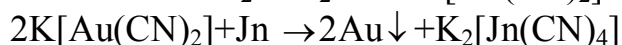
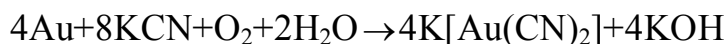
Добування Cr



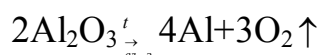
Добування M_0 и WO_3



В основі гідрометалургійного методу лежить обробка природних сполук спеціальними реагентами (найчастіше H_2SO_4 , KCN та інші) за допомогою яких метали, які містяться у руді, перетворюються у водорозчинні сполуки, з яких внаслідок подальшої хімічної обробки добувають Me у вільному стані:



Електрометалургійний метод використовують для добування високоактивних металів, а саме тих, що в ряду стандартних електродних потенціалів розташовані від Li до Al включно. В основі цього методу лежить процес відновлення металів із розплавів хлоридів, оксидів або гідроксидів

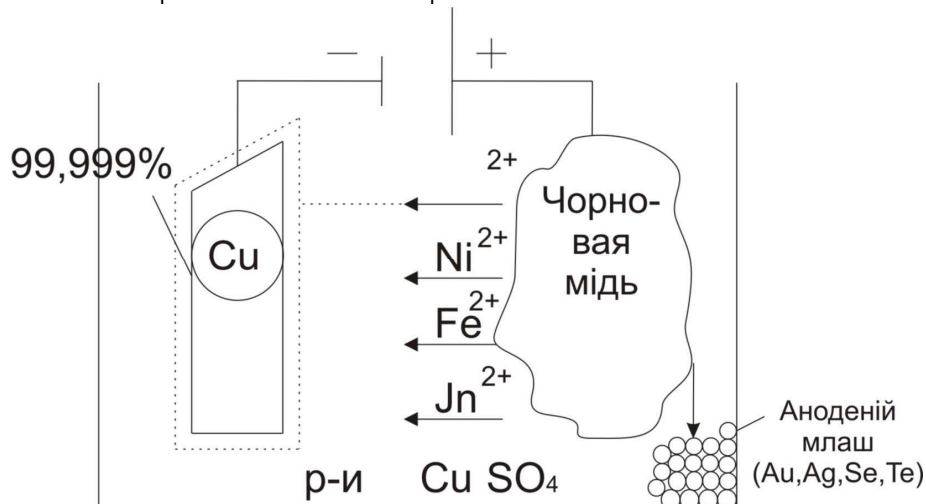
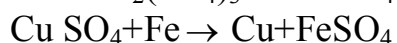
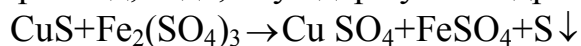


Цей метод використовують для очистки (рафінації) металів, що розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів після Al.

Добування Me високої чистоти

1. Метод електролітичного рафінування

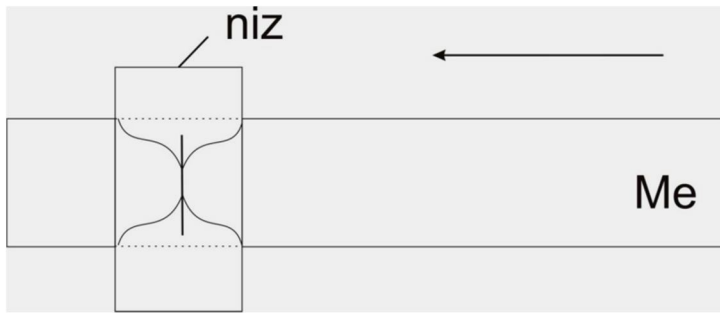
В основі методу електролітичного рафінування є електроліз розчинів електролітів з анодом із металів, що містять домішки інших металів. Так, наприклад, мідь, яку одержують гідрометалургічним методом:



На електроди подають напругу, яка достатня для розчинення і тим більше для металів, що розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів до Cu.

2. Зонної плавки

В його основі лежить властивість домішок розчинятися у розплавленій фазі по відношенню до твердої плавки. Брусок металу, який треба очистити, протягують через кільцеву піч і нагрівають до плавлення матеріалу.



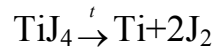
Домішки переходять у розплавлену фазу накопичуються в ній у кінці бруска, який потім відрізають.

3. Перегонки і переплавки у вакуумі

Метод оснований на різній летючості домішок і металу, який треба очистити. При високій t^0 проводять відгонку більш летючих домішок від металу, або більш летючого металу від домішок.

4. Метод транспортних реакцій

В основі методу транспортних реакцій лежить властивість деяких сполук металів розкладатися при високих t^0 з утворенням вільного металу:



КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ І ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ

Корозія – процес руйнування металів внаслідок їх хімічної, електрохімічної взаємодії з навколишнім середовищем.

Оцінка збитків від корозії: розвинені країни: 2–4 % ВВП

США: 3,1 % від ВВП (276 млрд доларів); втрати металу – до 20 % річного видобутку річного виробництва сталі.

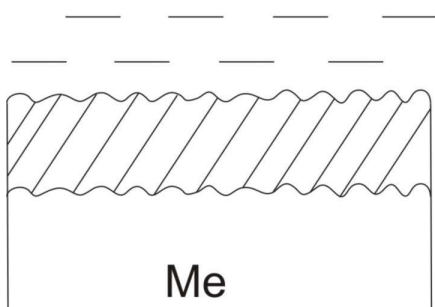
Корозію класифікують:

- а) за характером руйнування;
- б) за механізмом окиснення.

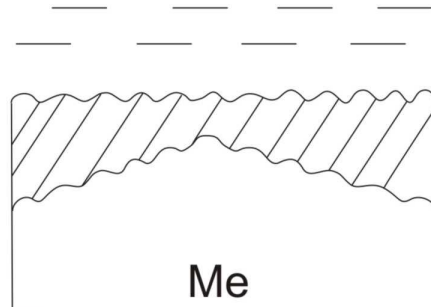
За характером руйнування розрізняють: суцільну та місцеву корозію.

Суцільна корозія:

- а) рівномірна
- б) нерівномірна



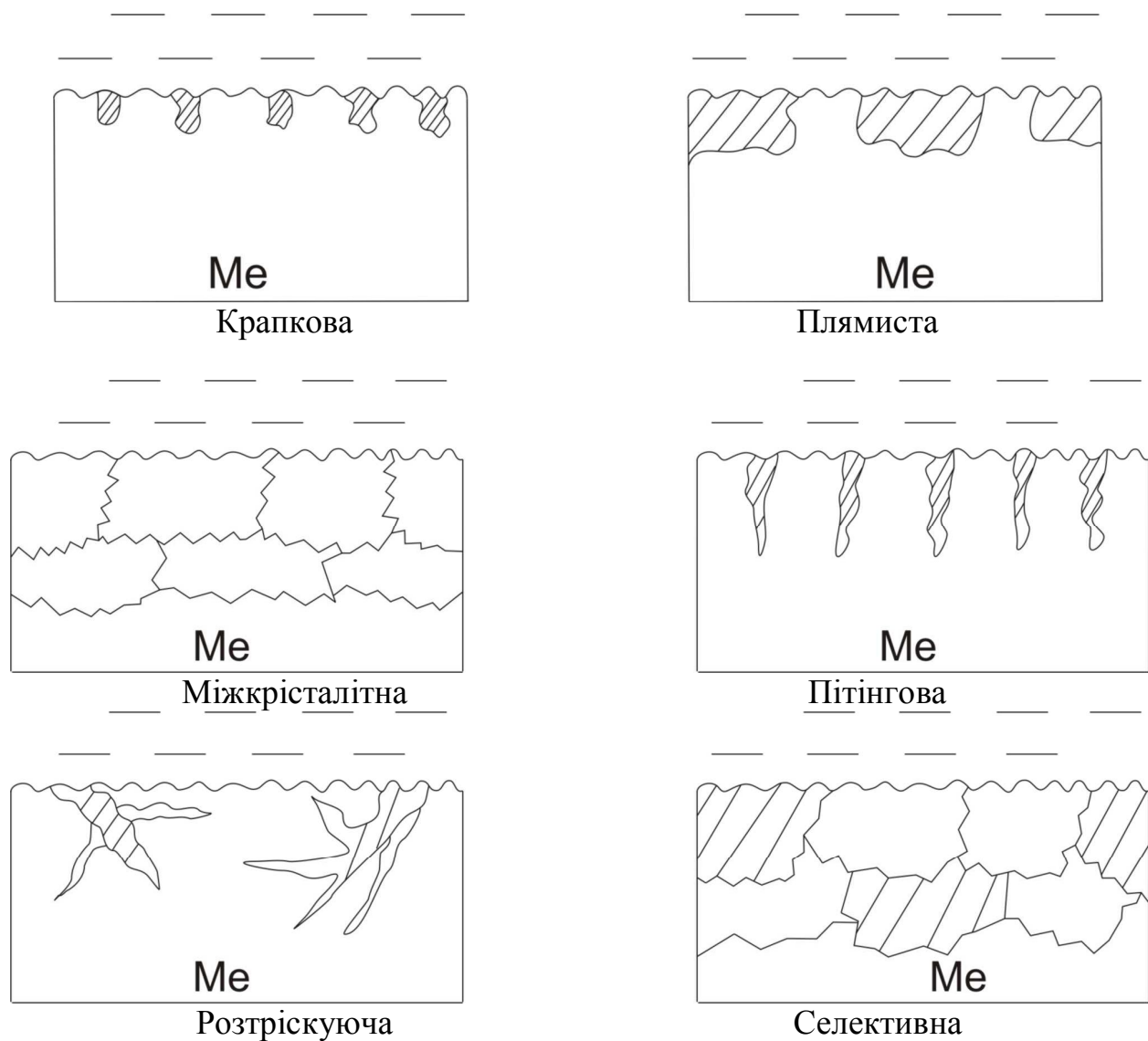
Рівномірна корозія



Нерівномірна корозія

Місцева корозія буває:

- а) крапковою
- б) плямистою
- в) пітінговою
- г) міжкристалітною
- д) розтріскуючою
- е) селективною та ін.



За механізмом окиснення розрізняють хімічну, електрохімічну корозію. *Хімічна корозія* – руйнування металу, яке не супроводжується виникненням електричного струму в системі. Розрізняють *газову* та *рідинну хімічну корозію*.

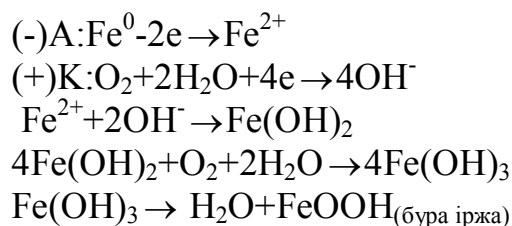
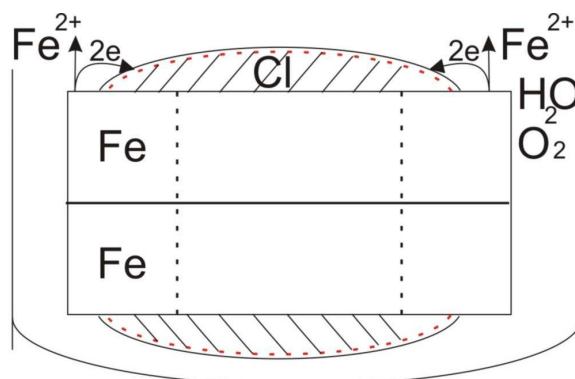
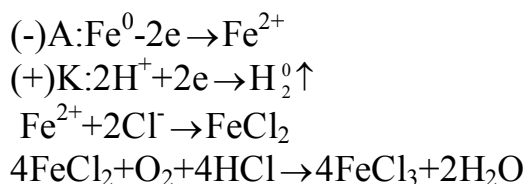
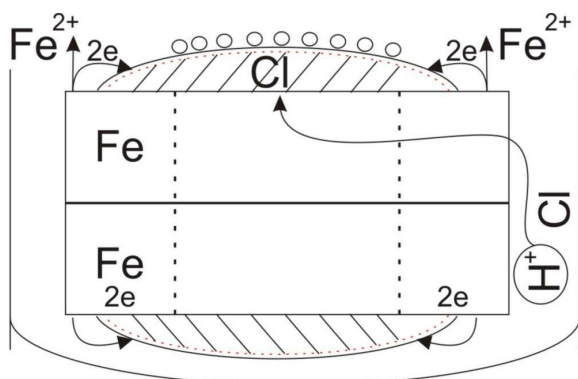
Газова хімічна корозія – це руйнування металу під дією сухих агресивних газів (O_2 , SO_2 , NO_2 та інші) при високій t^0 (вихлопи труб авто, сопла ракет).

Рідинна хімічна корозія – це руйнування металів у рідинах неелектролітів (різноманітні нафтопродукти, рідкий бром).

Електрохімічна корозія (ЕХК) – це руйнування Me у середовищі електролітів (кислоти у розчинах солей та лугів).

При електрохімічній корозії поряд з хімічним окисно-відновним процесом має місце і електрохімічний процес (просторовий перенос електронів від аноду до катоду).

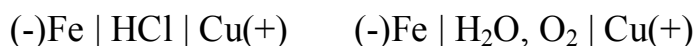
Як приклад розглянемо корозію заліза, яке знаходиться у контакті з Cu і занурене в середовище електроліту – кислоти або H_2O , бо в лужному середовищі залізо практично не руйнується.



При такому контакті утворюється корозійний гальванічний елемент, в якому залізо, як більш активний метал, є анодом і руйнується, перетворюючись в нову фазу катіонів Fe^{2+} , які переходять в розчин. Надлишок електронів рухається з поверхні заліза на поверхню Cu (катода), що заряджується негативно та зменшує електрорушійну силу корозійного гальванічного елемента практично до нуля, що припиняє корозію заліза.

Явище зменшення електрорушійної сили гальванічного елемента називається *поляризацією*. А явище відновлення електрорушійної сили гальванічного елемента називається *деполяризація*.

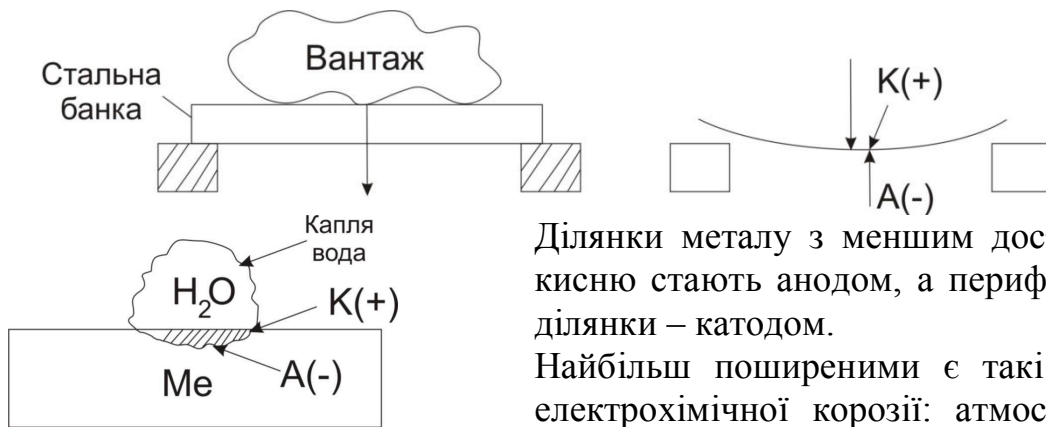
У випадку контакту Fe и Cu у нейтральному середовищі деполіаризаторами є молекули кисню (O_2), які розчинені у воді. Такий різновид електрохімічної корозії називають *корозією з кисневою деполіаризацією*.



Основною причиною електрохімічної корозії є домішки, які містяться у металі. Найважливішою домішкою заліза в сталі є карбід Fe (Fe_3C), який має електрону провідність. При контакті сталі з H_2O утворюються чисельні мікро гальванічні елементи: $(-)\text{Fe} \mid \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 \mid \text{Fe}_x\text{C}(+)$, в яких залізо як більш хімічно активний метал відіграє роль анода і руйнується.

Електрохімічна корозія викликає і нерівномірність внутрішніх напруг в металі. Вогнуті частини виробів відіграють роль катода, вигнуті – аноду і руйнуються.

Причиною електрохімічної корозії може бути не однаковий доступ окисника (O_2) до поверхні металу.



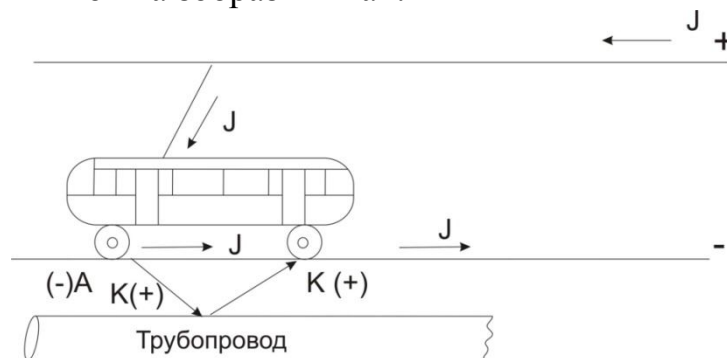
Ділянки металу з меншим доступом кисню стають анодом, а периферійні ділянки – катодом.

Найбільш поширеними є такі види електрохімічної корозії: атмосферна корозія, корозія у ґрунті, електрична корозія (під дією блукаючих струмів).

Атмосферної корозії зазнають вироби та конструкції, які експлуатуються на відкритому повітрі. Активатором атмосферної корозії є підвищена вологість повітря. В наслідок конденсації парів води на поверхні металу утворюється тонка плівка вологи, яка є електропровідною. Інтенсифікує атмосферну корозію присутність у повітрі пилю, копоті та агресивних газів SO_2 , NO_2 та ін.

Корозії у ґрунті зазнають водо-, газо- та нафтопроводи, металеві опори і інші. У ґрунті містяться кислоти, солі, кисень та H_2O . Найбільш корозійно активний ґрунт, в якому масова частка H_2O дорівнює 20–25 %. Ґрунт, який містить небагато вологи або, якщо вологість надто перевищує 30 %, корозія відбувається дуже повільно.

Електрокорозія небезпечна для кільцевих металевих конструкцій (підземних трубопроводів, електрокабелів), які знаходяться поблизу електрофікованих залізниць таких як метро, трамвайні лінії. Механізм дії блукаючих струмів можна зобразити так:



Захист металів від корозії

Розрізняють три поширених засоби захисту від корозії:

1. Ізоляція поверхні Me від навколишнього середовища.
2. Зміна агресивності корозійного середовища.
3. Електрозахист.

Ізоляція металу від навколишнього середовища здійснюється за допомогою нанесення на поверхню металу покриттів як органічних (лаки, фарби) так і неорганічних-металевих.

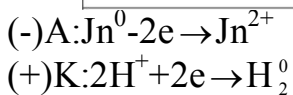
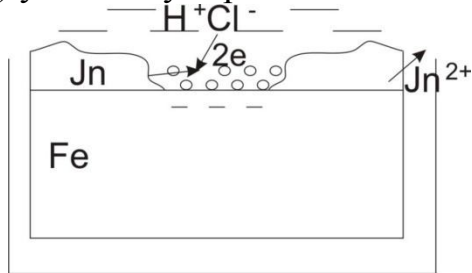
Металеві покриття бувають анодними і катодними.

Якщо покриття має електродний потенціал менший за потенціал основного Me, то його називають *анодним* (оцинковане залізо).

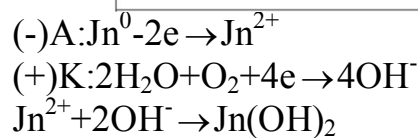
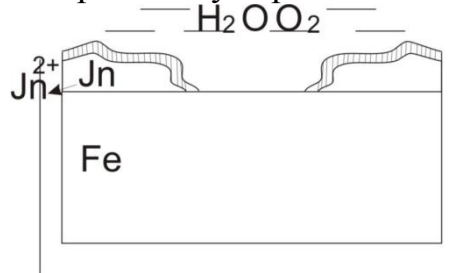
Якщо покриття має електродний потенціал більший за потенціал основного металу, то його називають *катодним*. Анодне покриття виконує свою захисну функцію навіть ушкодженим, до тих пір, поки не буде повністю зруйноване.

Процеси корозії перебігають у випадку анодного покриття

а) у кислому середовищі



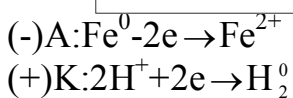
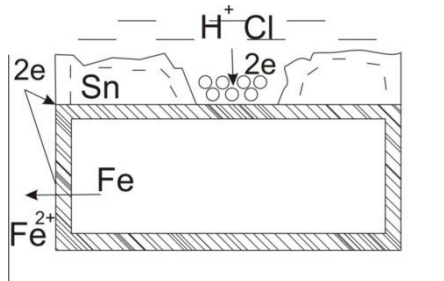
б) у нейтральному середовищі



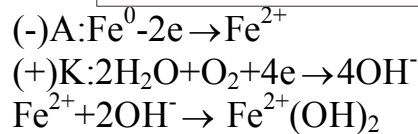
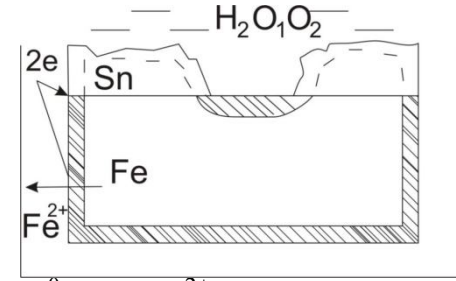
При порушенні катодного покриття відбувається прискорення корозії основного металу.

Процеси корозії, які перебігають при порушенні катодного покриття.

а)



б)



Серед інших різновидів методів ізоляції металів від навколишнього середовища слід звернути увагу на обробку поверхні металу спеціальними реагентами з метою одержання плівки хімічної сполуки цього металу, стійкої до корозії. В залежності від складу пасивуючої плівки розрізняють такі різновиди методу ізоляції:

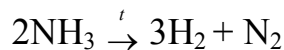
- а) оксидування;
- б) фосфатування;
- в) азотування;
- г) цементування;

Оксидування – це метод утворення або потовщення оксидної плівки на поверхні металу. *Оксидування* – це нагрівання готової конструкції або виробу на повітрі або в атмосфері водяного пару при $t^0 = 300^0\text{C}$. При цьому поверхня металу покривається оксидом Fe_3O_4 чорного кольору. Тому цей метод ще називають воронінням сталі. Оксидування передбачає занурення сталльної конструкції або виробу у розчин, що містить NaNO_3 , NaNO_2 , NaOH та нагрівання до $t = 135\text{--}140^0\text{C}$. При цій t^0 $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{O}$ утворюється атомарний кисень, що взаємодіє $\text{O} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeO}$.

Електрохімічне оксидування застосовують для потовщення оксидної плівки на виробах із Al. Товщина плівки 0,1–300 мкм. Al конструкцію приєднують до „+” джерела постійного струму і занурюють в електроліт: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Потім падають напругу достатню для переводу $\text{Al}^0 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$.

Фосфатування використовують для утворення на поверхні заліза сталльних виробів дуже міцної плівки фосфатів заліза.

Азотування реалізують шляхом витримки сталльного виробу в атмосфері аміаку – NH_3 при $t = 550^0 - 600^0\text{C}$:



Водень відновлює оксиди заліза до металевого заліза, тобто до Fe^0 , який потім взаємодіє з N_2 з утворенням міцної пасивуючої плівки нітридів заліза.

Цементування полягає у витримці сталльних виробів у присутності графіту та CO при $t = 900^0\text{C}$. За цієї t^0 на поверхні виробів утворюється плівка карбиду Fe (Fe_3C) з товщиною 0,2–0,4 мм.

Зміна характеру середовища з метою зменшення його агресивності

Такий метод захисту металів від корозії здійснюють завдяки введенню у розчин агресивного електроліту у невеликій кількості спеціальних речовин – уповільнювачів корозії – інгібіторів, які збільшують захист поверхні металу на стільки, що його хімічна активність зменшується у 1 000 разів.

Електрозахист

Електрозахист ґрунтується на використанні механізмів електрокорозії. Електрокорозія буває двох видів: протекторна та катодна.

Для забезпечення протекторного захисту до сталльної конструкції приєднують куски більш активного металу, що відіграє роль протектора. В процесі експлуатації протектор руйнується, а конструкція зберігається.

Для здійснення катодного захисту сталльну конструкцію з'єднують з іншим металом через джерело постійного струму, яке перекачує електрони з поверхні іншого металу (металічні рейки, металобрухт, графіт) на поверхню конструкції (трубопровід), що захищає метал трубопроводу чи лінії електротранспорту від корозії.

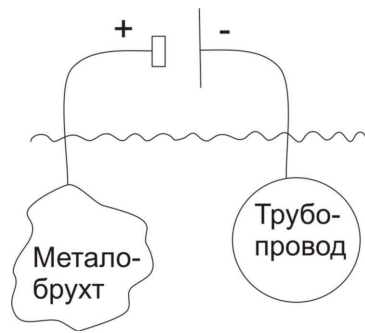
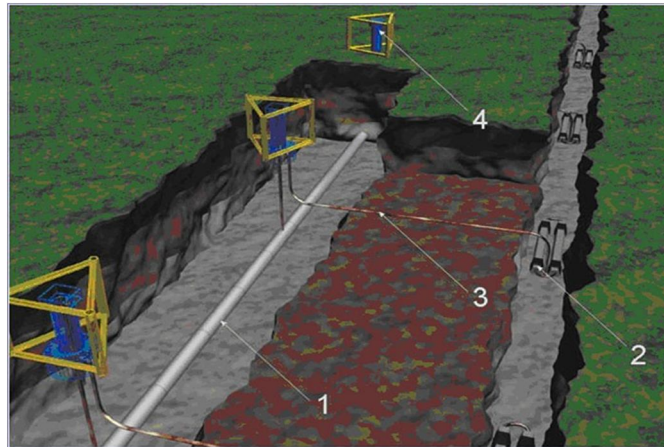
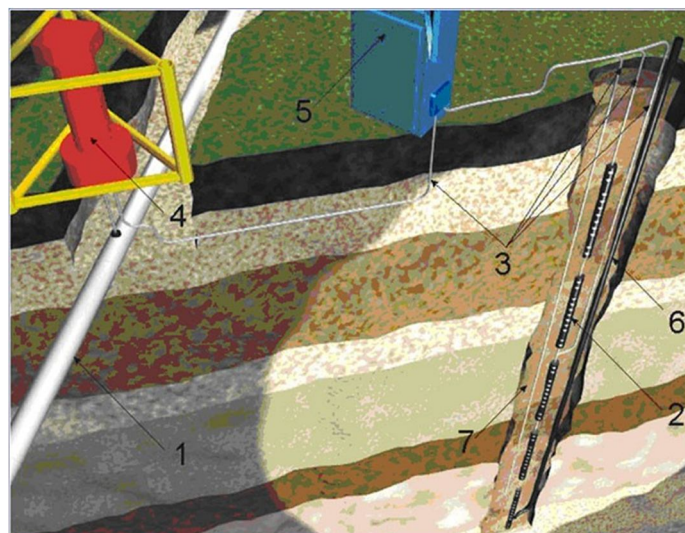


Фото-схема протекторного захисту



1 – трубопровід, 2 – протектор, 3 – з'єднувальний кабель,
4 – контрольно-вимірювальний пункт

Фото-схема катодного захисту



1 – трубопровід, 2 – анодний заземлювач, 3 – з'єднувальний кабель,
4 – контрольно-вимірювальний пункт, 5 – станція катодного захисту,
6 – газовідводна трубка, 7 – глинистий розчин

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Рейтер Л. Г. Теоретичні розділи загальної хімії : підручник / Л. Г. Рейтер, В. П. Степаненко, О. М. Басов. – Київ : Каравела, 2006. – 304 с.
2. Гороновский И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. И. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – Киев : Наук. думка, 1987. – 829 с.
3. Кириченко В. І. Загальна хімія : навч. посібник / В. І. Кириченко. – Київ : Вища школа, 2005. – 639 с.
4. Основи загальної хімії / В. С. Телегус, О. І. Бодак, О. С. Заречнюк, В. В. Кінджибало; за ред. В. С. Телегуса. – Львів : Світ, 1998. – 424 с.

Навчальне видання

ГУРІНА Галина Іванівна

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів I курсу денної та заочної форм навчання освітнього рівня
«бакалавр» за спеціальністю
194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології)*

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2019, поз. 169Л

Підп. до друку 11.06.2019. Формат 60 × 84/16.

Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 4.0.

Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.