

ФАКУЛЬТЕТ УПРАВЛІННЯ ПРОЦЕСАМИ ПЕРЕВЕЗЕНЬ

Кафедра охорони праці та навколишнього середовища

О.В. Костиркін, А.М. Корогодська

ХІМІЯ

Конспект лекцій

Харків – 2016

Костиркін О.В., Корогодська А.М. Хімія: Конспект

лекцій. – Харків: УкрДУЗТ, 2016. – 104 с.

У конспекті лекцій «Хімія» розглянуто основні терміни та основні закони хімії, будову ядра атома, хімічний зв'язок, основи хімічної термодинаміки та хімічної кінетики і рівноваги, фізико-хімічні властивості води, розчини та їхні властивості і способи отримання, водневий показник, гідроліз солей, окислювально-відновні реакції, хімічні джерела електричного струму, електроліз розчинів і розплавів, властивості металів і їх корозію, органічні полімери.

Рекомендується для студентів усіх форм навчання та напрямів підготовки ОКР "бакалавр".

Іл. 2, бібліогр.: 11 назв.

Конспект лекцій розглянуто і рекомендовано до друку на засіданні кафедри охорони праці та навколишнього середовища 13 лютого 2015 р., протокол № 9.

Рецензент

доц. О.С. Борзяк

ХІМІЯ

Конспект лекцій

Відповідальний за випуск Костиркін О.В.

Редактор Ібрагімова Н.В.

Підписано до друку 24.03.15 р.

Формат паперу 60x84 1/16. Папір писальний.

Умовн.-друк.арк. 4,0. Тираж 100. Замовлення №

Видавець та виготовлювач Українська державна академія залізничного транспорту,
61050, Харків-50, майдан Фейербаха, 7.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 2874 від 12.06.2007 р.

УКРАЇНСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ
ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ

ФАКУЛЬТЕТ УПРАВЛІННЯ ПРОЦЕСАМИ ПЕРЕВЕЗЕНЬ
Кафедра охорони праці та навколишнього середовища

ХІМІЯ

Конспект лекцій з дисципліни «Хімія»
для студентів усіх форм навчання та напрямів підготовки ОКР
"бакалавр"

Завідувач кафедри ОП і НС проф.
Ворожбіян

М.І.

Конспект лекцій розглянуто і одобрено методичною комісією ф-
ту УПП

протокол № від р.

Голова МК ф-ту УПП доц.

С.М.

Продащук

Декан факультету УПП доц.

Д.І. Мкртичян

Автори:

доц.
доц.

О.В. Костиркін
А.М. Корогодська

Харків 2016

Костиркін О.В., Корогодська А.М. Хімія: Конспект лекцій. – Харків: УкрДУЗТ, 2016. – 103 с.

Конспект лекцій розглянуто і рекомендовано до друку на засіданні кафедри «Охорона праці та навколишнього середовища» 13 лютого 2015 р., протокол № 9.

У конспекті лекцій «Хімія» розглянуто основні терміни та основні закони хімії, будову ядра атома, хімічний зв'язок, основи хімічної термодинаміки та хімічної кінетики і рівноваги, фізико-хімічні властивості води, розчини та їхні властивості і способи отримання, водневий показник, гідроліз солей, окислювально-відновні реакції, хімічні джерела електричного струму, електроліз розчинів і розплавів, властивості металів і їх корозію, органічні полімери.

Рекомендується для студентів усіх форм навчання та напрямів підготовки ОКР "бакалавр".

Іл. 2, бібліогр.: 11 назв.

Рецензент

доц. О.С. Борзяк

ЗМІСТ

1	Основні терміни хімії	4
2	Основні закони хімії	9
3	Будова ядра атома	16
4	Хімічний зв'язок	22
5	Основи хімічної термодинаміки	32
6	Хімічна кінетика та рівновага	37
7	Фізико-хімічні властивості води	42
8	Розчини, їхні властивості та способи отримання	56
9	Водневий показник. Гідроліз солей	65
10	Окислювально-відновні реакції	69
11	Хімічні джерела електричного струму	73
12	Електроліз розчинів і розплавів	77
13	Властивості металів	84
14	Корозія металів	87
15	Органічні полімери	90
	Список літератури	96
	Словник термінів	97

1 ОСНОВНІ ТЕРМІНИ ХІМІЇ

Елемент. Хімічний елемент – це сукупність однорідних атомів, які мають однаковий заряд ядра. Всі елементи мають ізотопи. Атоми ізотопів відрізняються один від одного атомними масами, тому атомна маса елемента – дрібне число.

Атом. Атом – це найменша частинка хімічного елемента, яка зберігає всі його хімічні властивості. Атом походить від

грецького «атомос», що означає «неподільний». Але треба диференціювати: коли йдеться про неподільність атома, то мають на увазі неподільний у хімічному відношенні, а не фізичному. При хімічних реакціях атоми залишаються майже незмінними, якщо не враховувати деяку деформацію зовнішніх енергетичних рівнів. Фізично атом - подільна частинка, у якому вирізняють електрони і ядро. У свою чергу ядро - теж складна частинка і фізично поділяється на протони і нейтрони. Розклад ядра називається ядерною реакцією.

Атом, як і будь-яка матеріальна частинка, має три основні параметри: масу, об'єм та електростатичний заряд. За розмірами атом - мікроскопічна частинка, тому і його маса занадто мала величина. Її можна обчислити, поділивши відносну атомну масу елемента на число Авогадро.

$$m = A/N . \quad (1.1)$$

Наприклад, абсолютна маса атома водню становить:

$$m_H = \frac{1,008}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,6373 \cdot 10^{-24}.$$

Якщо уявити, що атом – куля, яка вписана в куб об'ємом V , то виходячи з густини елемента можна обчислити його об'єм. Наприклад, для міді він становить 8,93 г/см³, а відносна атомна маса міді A – 63,46, тоді об'єм одного моля атомів міді дорівнює $63,46 / 8,93 = 7,10$ см³, а об'єм одного атома міді дорівнює $7,10 / 6,02 \cdot 10^{23} = 1,178 \cdot 10^{-23}$ см³. Виходячи з об'єму атома можна обчислити діаметр і радіус, які становлять відповідно $2,28 \cdot 10^{-8}$ см і $1,14 \cdot 10^{-8}$ см.

Відносна атомна маса A . Відносна атомна маса, або просто атомна маса, – це маса одного моля атомів, тобто маса, яка складається з числа Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів. Вона виражається в атомних одиницях маси, яка дорівнює 1/12 маси атома ізотопу вуглецю ^{12}C . Ізотопу вуглецю ^{12}C у природі значно більше, ніж інших ізотопів. Атомні маси обчислені для всіх хімічних елементів і внесені в таблицю періодичної системи Д.І. Менделєєва.

Хімічна сполука. Хімічна сполука – це сукупність певним

чином пов'язаних між собою атомів. Найменшою структурною одиницею будь-якої сполуки є молекула, макромолекула, іон або радикал.

Молекула. Молекула – це найменша частинка хімічної сполуки. Молекули складаються з атомів однотипних або різнотипних елементів.

Молекули, які складаються з атомів однотипних елементів, утворюють клас простих сполук, а ті молекули, які складаються з атомів різнотипних елементів, утворюють клас складних сполук. Молекула має ті самі властивості, що і хімічна сполука. Молекула як матеріальна частинка характеризується трьома параметрами: масою, розмірами, електростатичним зарядом. За розмірами молекула, як і атом, мікроскопічна частинка, тому її абсолютна маса незначна. На практиці використовують не абсолютну, а відносну молекулярну масу, тобто масу одного моля молекул хімічної сполуки, яка складається з відносних атомних мас елементів. Електростатично молекула - електронейтральна частинка.

Моль. Моль – це одиниця вимірювання хімічних сполук. Він є сьомою основною одиницею у світовій системі одиниць СІ. Один моль містить таку кількість частинок (атомів, іонів, молекул), які за масою дорівнюють 12 г ізотопу вуглецю ^{12}C . Таким чином, один моль містить у собі $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів або іонів, або молекул. Відносно такої простої сполуки як водень моль можна інтерпретувати так: якщо йдеться про молекулярний водень, то вживають термін «моль молекул водню»; а коли йдеться про іонізований водень (плазму), то вживають термін «моль іонів водню», нарешті, коли йдеться про атомарний водень, то вживають термін «моль атомів водню». Якщо відома молярна маса хімічної сполуки M_r і її абсолютна маса m , то можна обчислити скільки це становить молів n :

$$n = m/M_r.$$

Наприклад, якій кількості молів відповідають 20 г сірчаної кислоти? Молярна маса сірчаної кислоти становить 98 г/моль, звідки кількість молів

$$n = 20 / 98 = 0,2 \text{ моля.}$$

Молярний об'єм. Це об'єм, який займає при нормальних умовах один моль речовини в газоподібному або рідкому стані. Це величина стала і становить 22,4 л.

Молярна маса. Молярна маса $M_{\text{речовини}}$ дорівнює відношенню маси m речовини до її кількості n , тобто це частка від поділу абсолютної маси речовини на кількість молів:

$$M_{\text{р.}} = m/n.$$

Одиниця в СІ - кг/моль, г/моль. Наприклад, $M_{\text{HCl}} = 36,461$ г/моль.

Хімічний еквівалент. Визначення еквівалента можна дати як з боку абсолютної маси речовини, яка бере участь у хімічній реакції, так і виходячи з поняття моль. По-друге, треба обов'язково визначити речовину, яка приймається за еталон маси або за еталон молів.

Прийнято за еталон брати масу або моль водню, а також кисню. За еталон маси береться 1 г (0,5 моля) водню або 8 г (0,25 моля) кисню. Таким чином, хімічний еквівалент будь-якої сполуки – це кількість речовини в грамах, яка здатна при хімічних реакціях приєднати або витіснити 1 г водню або 8 г кисню. Відносно молів, які беруть участь у хімічній реакції, можна дати таке визначення хімічного еквівалента: кількість речовини в молях, яка здатна при хімічних реакціях приєднати або витіснити 0,5 моля або 0,25 моля кисню.

Молярна маса еквівалента. Молярна маса еквівалента $M_{\text{екв.}}$ є відношенням молярної маси $M_{\text{речовини}}$ до ефективної валентності сполуки z , яка визначається кількістю атомів водню в молекулі кислоти, здатних до дисоціації, або кількістю іонів гідроксилу в молекулі гідроксиду; або добутком валентності металу і його кількості в молекулі солі:

$$M_{\text{екв.}} = M_{\text{речовини}} / z. \quad (1.2)$$

Приклад 1. Молярна маса сірчаної кислоти H_2SO_4 становить 98 г/моль ($M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98$ г/моль), тобто один моль молекул сірчаної кислоти має масу 98 г. Молярна маса еквівалента відповідно дорівнює: $M_{\text{екв.}} = 98 / 2 = 49$ г/моль, яка відповідає 0,5 моля сірчаної кислоти. Переходячи до абсолютної маси, можна говорити, що за 1 еквівалент сірчаної кислоти прийнято 49 г. Це та абсолютна маса сірчаної кислоти, яка здатна при хімічних реакціях приєднати або витіснити 1 г (0,5 моля) водню, або 8 г (0,25 моля) кисню.

Приклад 2. Молярна маса соляної кислоти HCl становить 36,461 г/моль ($M_{\text{HCl}} = 36$ г/моль), а молярна маса еквівалента становить $M_{\text{екв.}} = 36,461 / 1 = 36,461$ г/моль. Оскільки соляна кислота одноосновна (ефективна валентність дорівнює 1), то молярна маса соляної кислоти і її молярна маса еквівалента мають однакове числове значення.

Порівнюючи два наведені приклади, можна говорити, що в першому випадку, щоб витіснити або приєднати при хімічній реакції 1 г (0,5 моля) водню або 8 г (0,2 моля) кисню витрачається 49 г (0,5 моля) сірчаної кислоти, а у другому прикладі – 36,461 г (1 моль) соляної кислоти.

Молярна маса еквівалента широко використовується в аналітичній хімії для виготовлення так званих нормальних і титрованих розчинів.

Кристал. Кристал – це найменша структурна одиниця хімічної сполуки, яка перебуває у кристалічному агрегатному стані. Структурними одиницями кристалів можуть бути атоми, іони, молекули або чергування атомів з іонами, що характерно для металічних кристалів. Структурні одиниці утворюють так звані кристалічні ґрати.

Макромолекула. Макромолекула – це найменша структурна одиниця полімерних хімічних сполук. Вона складається з простих молекул, які утворюють довгі ланцюги з загальною молекулярною масою, яка в десятки разів перевищує молекулярну масу молекул, з яких вона утворена.

Диполь. Диполь – це електростатично нейтральна молекула, у якій «центри ваги» позитивного та негативного зарядів

розподілені у просторі. Диполі нагадують собою магніт, у якого є два протилежних полюси. Дипольну будову, наприклад, мають молекули води.

Іони. Іони – це прості або складні частинки хімічної сполуки, які мають електростатичний заряд. Вони можуть утворюватися з атомів у процесі їхньої іонізації, із молекул внаслідок електролітичної дисоціації в полярних розчинах чи розплавах. Позитивно заряджені іони називаються катіонами, а негативно заряджені – аніонами. За величиною заряду вони бувають однозарядними і максимум чотиризарядними.

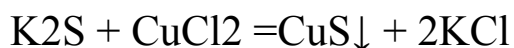
Вільні радикали. Вільні радикали – це частинки (осколки) молекул, які мають у своєму складі атом з неспареним електроном на зовнішньому енергетичному рівні. Вони відрізняються за забарвленням, парамагнітними властивостями та високою реакційною здатністю. Радикали можуть виникати як з вуглецю, що дуже характерно для нього, а також із інших елементів: водню, азоту, кисню тощо. У хімічних системах вони, як правило, існують короткочасно. Це свідчить про те, що вони мають високу хімічну активність і вважаються нестійкими. Але відомі і стійкі радикали.

2 ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ

Закон збереження маси

У 1748 р. М.В. Ломоносов сформулював положення, яке в подальшому відіграло велику роль у розвитку хімії і дістало назву закону збереження маси: маса речовин, що вступають у хімічну реакцію, дорівнює масі речовин, що утворюються в результаті реакції.

Наприклад, якщо в реакцію



вступили сульфід калію та хлорид міді (II) загальною масою 7 г, то в результаті утворяться сульфід міді (II) і хлорид калію, загальна маса яких також дорівнює 7 г.

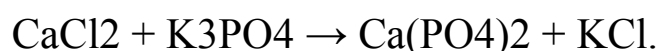
Пізніше М.В. Ломоносов експериментально підтвердив правильність своїх висновків. Незалежно від М.В. Ломоносова закон збереження маси був сформульований пізніше французьким хіміком А. Лавуазьє.

Закон збереження маси можна пояснити з позицій атомно-молекулярного вчення: при хімічних реакціях кількість атомів усіх видів залишається незмінною, оскільки атоми не утворюються з нічого і не щезають. Оскільки маса даного атома стала, то й загальна маса вихідних речовин, що складаються з цих атомів, дорівнює масі продуктів реакції, що складаються з того самого набору атомів.

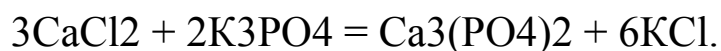
Закон збереження маси дає матеріальну основу для складання рівнянь хімічних реакцій і проведення розрахунків за хімічними рівняннями.

Приклад 1. Скласти рівняння реакції між хлоридом кальцію $CaCl_2$ і фосфатом калію K_3PO_4 .

Розв'язання. Запишемо схему реакції:



за законом збереження маси сумарні маси, вихідних речовин і продуктів реакції повинні бути однаковими. Тому кількість молів атомів кожного виду має бути однаковою у правій і лівій частинах рівняння реакції. У правій частині схеми – три молі атомів кальцію і два молі атомів фосфору, тому необхідно перед формулою $CaCl_2$ у лівій частині поставити коефіцієнт 3, а перед K_3PO_4 – 2. Для зрівнювання кількість молів атомів хлору і молів у лівій і правій частинах рівняння поставимо коефіцієнт 6 перед формулою KCl . Одержимо рівняння:



Закон сталості складу

На початку XIX ст. французький вчений Ж. Пруст сформулював закон сталості складу: речовини мають сталий якісний і кількісний склад незалежно від способу їх добування.

Спочатку цей закон вважався загальним, його поширювали на всі хімічні речовини. З розвитком хімії виявилось, що цей закон не є загальним. Багато кристалічних речовин немолекулярної будови можуть мати різний кількісний склад залежно від способу їх добування. Наприклад, оксид заліза (II), найпростішу формулу якого, звичайно, подають у вигляді FeO, у дійсності може мати склад Fe_{0,89}O, Fe_{0,93}O тощо.

Речовини, для яких справджується закон сталості складу, називається сполуками сталого складу, або дальтонідами, на відміну від сполук змінного складу, або берталідів.

До дальтонідів належать речовини з молекулярною структурою, наприклад H₂O, SO₂, H₂S, HCl. Так, у сірководні, незалежно від того, яким способом він добутий, масова частка водню завжди становить 5,88 %, сірки – 94,125 %.

Більшість бертолідів мають кристалічну структуру. Багато сполук змінного складу утворюють метали з киснем, сіркою, азотом, фосфором, вуглецем.

Отже, точніше закон сталості складу слід формулювати так: хімічні сполуки з молекулярною структурою мають сталий якісний і кількісний склад незалежно від способу їх добування.

Закон Авогадро

Закон, сформульований італійським вченим А. Авогадро (закон Авогадро), звучить так: в однакових об'ємах будь-яких газів за однакових зовнішніх умов (температура і тиск) міститься однакова кількість молекул.

Цей закон має можливі наслідки. Оскільки 1 моль будь-якого газу містить NA молекул, то 1 моль будь-якого газу за

сталих умов завжди займає один і той самий об'єм. За нормальних умов, тобто при температурі 273,15 К (≈ 273 К) або 0° С і тиску 101325 Па ($\approx 101,3$ кПа), об'єм 1 моля будь-якого газу дорівнює 22,4 л. Стала $V_m^o = 22,4$ л/моль називається молекулярним об'ємом газу за нормальних умов. За будь-яких умов молекулярний об'єм газу дорівнює відношенню об'єму газу за даних умов до кількості речовини цього газу:

$$V_m = V(B) / n(B), \quad (2.1)$$

$$V_m^o = V^o(B) / n(B), \quad (2.2)$$

де V_m і $V(B)$ – відповідно молярний об'єм і об'єм газу В за будь-яких умов;

$V^o(B)$ – об'єм газу В за нормальних умов;

$n(B)$ – кількість речовин газу В.

Слід зазначити, що закон Авогадро справедливий для ідеальних газів. Для реальних газів спостерігаються відхилення від закону: молярний об'єм деяких газів за нормальних умов дещо менший за 22,4 л/моль. Наприклад, для хлороводню він становить 22,2 л/моль, для хлору – 22,0 л/моль. У цьому конспекті значення молярного об'єму газів за нормальних умов вважається сталою величиною, можливі відхилення не враховуються.

Із закону Авогадро випливає: якщо об'єми двох газів (газ 1 і газ 2) $V(1)$ і $V(2)$ за сталих умов дорівнюють один одному, то однаковою є і кількість молекул кожного газу, тобто $N(1) = N(2)$, або за формулою $n(B) = \frac{N(B)}{N_A}$ $n(1)N_A = n(2)N_A$, $n(1) = n(2)$. Використавши формулу $M(B) = m(B) / n(B)$, отримаємо

$$m(1) / M(1) = m(2) / M(2) \text{ або } m(1) / m(2) = M(1) / M(2).$$

Позначивши $m(1) / m(2) = D$, отримаємо

$$D = M(1) / M(2), \quad (2.3)$$

де D – відносна густина першого газу (1) за другим (2);
 $M(1)$ і $M(2)$ – молярні маси газів.

Найчастіше використовують значення відносних густин газів за воднем D_H або за повітрям D_p :

$$D_{H_2} = M_{(\text{газу})} / 2, \quad (2.4)$$

$$D_n = M_{(\text{газу})} / 29, \quad (2.5)$$

де 29 г/моль – середня молярна маса повітря.

Відносні густини газів за воднем і повітрям визначають експериментально. Знаючи густина газу, можна обчислити його молярну масу.

Ідеальний газ – ідеальна модель газу, яка припускає, що взаємодії між молекулами газу немає.

Розглянемо приклади задач, для розв'язування яких використовуються наслідки закону Авогадро.

Приклад 2. Який об'єм за нормальних умов займе кисень масою 8 г?

Розв'язання. Молярна маса кисню дорівнює $M(O_2) = 32$ г/моль. Використовуючи формулу $M(B) = m(B) / n(B)$, визначаємо кількість речовини O_2 :

$$n(O_2) = m(O_2) / M(O_2); n(O_2) = 8 / 32 \text{ моль} = 0,25 \text{ моль.}$$

За формулою (1.2) знаходимо об'єм газу:

$$V^\circ(O_2) = V_m^\circ n(O_2); V^\circ(O_2) = 22,4 \cdot 0,25 \text{ л} = 5,6 \text{ л.}$$

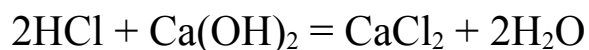
Приклад 3. Визначити молярну масу газоподібної речовини, якщо її густина за повітрям дорівнює 1,517.

Розв'язання. Молярну масу газу розраховуємо, використовуючи формулу (2.5):

$$M(\text{газу}) = D_p \cdot 29; M(\text{газу}) = 1,517 \cdot 29 \text{ г/моль} = 44,0 \text{ г/моль.}$$

Хімічний еквівалент

Еквівалентом речовини називається деяка умовна частина цієї речовини, яка в даній реакції поєднується з одним атомом чи іншим або заміщує його. Наприклад, у реакції



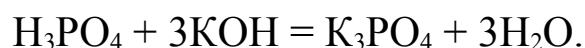
двом атомам водню еквівалентна умовна частина в HCl відповідає одна частина Ca(OH)₂. Отже, одному атому водню еквівалентна умовна частина, що дорівнює 1/2 Ca(OH)₂. Це й буде еквівалентом гідроксиду кальцію Ca(OH)₂. Число 1/2 носить назву фактора еквівалентності, який позначається символом $f_{\text{екв.}}(B)$ (B-речовина). У наведеному прикладі $f_{\text{екв.}}\text{Ca}(\text{OH})_2 = 1/2$.

Фактор еквівалентності деяких речовин можна обчислити за простими формулами. Для кислоти фактор еквівалентності дорівнює оберненій величині її основності (кількість іонів OH⁻ у молекулі основи, які в реакції заміщуються на кислотні залишки):

$$f_{\text{екв.}}^{(\text{кислоти})} = 1 / N(\text{H}^+); \quad (2.6)$$

$$f_{\text{екв.}}^{(\text{основи})} = 1 / N(\text{OH}^-). \quad (2.7)$$

Фактор еквівалентності однієї й тієї самої речовини у різних реакціях може бути різним. Це видно з прикладу реакції нейтралізації фосфорної кислоти, що відбувається за рівнянням



Три іони H⁺ заміщуються на K⁺, тобто (H⁺) = 3. Отже, за формулою (2.6) фактор еквівалентності фосфорної кислоти дорівнюватиме $f_{\text{екв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 / N(\text{H}^+) = 1/3$.

Якщо $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, то (H⁺) = 2, тобто $f_{\text{екв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2$.

Молярна маса еквівалента речовини B, в г/моль, – добуток фактора еквівалентності на молярну масу цієї речовини:

$$M(f_{\text{екв.}} B) = f_{\text{екв.}}(B)M(B). \quad (2.8)$$

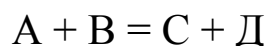
Молярну масу еквівалента можна називати також еквівалентною масою.

Кількість речовини еквівалента (в моль) – це відношення маси речовини до молярної маси її еквівалента:

$$n(f_{\text{екв.}} B) = m(B) / M(f_{\text{екв.}} B). \quad (2.9)$$

Кількісні співвідношення між еквівалентами речовини, що беруть участь у хімічній реакції, задаються законом еквівалентів.

За цим законом, для реакції



Повинно виконуватись співвідношення

$$n(f_{\text{екв.}} A) = n(f_{\text{екв.}} B) = n(f_{\text{екв.}} C) = n(f_{\text{екв.}} D),$$

тобто речовини взаємодіють і утворюються в кількостях, які дорівнюють кількостям речовин еквівалентів.

Отже, для речовин А і В, що взаємодіють, можна записати:

$$n(f_{\text{екв.}} A) = n(f_{\text{екв.}} B),$$

Використовуючи формулу (2.9), отримуємо

$$\frac{m(A)}{M(f_{\text{екв.}} A)} = \frac{m(B)}{M(f_{\text{екв.}} B)},$$

або

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M(f_{\text{екв.}} A)}{M(f_{\text{екв.}} B)}. \quad (2.10)$$

Співвідношення (2.10) є наслідком закону еквівалентів. Нижче наведено приклад використання закону еквівалентів у хімічних розрахунках.

Приклад 4. Сірчана кислота масою 4,9 г прореагувала з гідроксидом калію масою 2,8 г. Визначити молярну масу еквівалента сірчаної кислоти і написати рівняння реакції.

Розв'язання. Для гідроксиду калію КОН завжди $(\text{OH}^-) = 1$, отже $f_{\text{екв.}}(\text{KOH}) = 1$.

За формулою (2.8) обчислюємо молярну масу еквівалента КОН:

$$M(f_{\text{екв.}} \text{KOH}) = f_{\text{екв.}}(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}),$$

$$M(f_{\text{екв.}} \text{KOH}) = 1 \cdot 56 \text{ г/моль} = 56 \text{ г/моль}.$$

Використавши формулу (2.10), знаходимо молярну масу еквівалента сірчаної кислоти:

$$M(f_{\text{екв.}} \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{KOH})} \cdot M(f_{\text{екв.}} \text{KOH}),$$

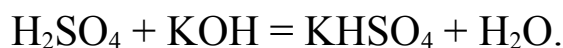
$$M(f_{\text{екв.}} \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{4,9}{2,8} \cdot 56 \text{ г/моль} = 98 \text{ г/моль}.$$

Фактор еквівалентності сірчаної кислоти дорівнює:

$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(f_{\text{екв.}} \text{H}_2\text{SO}_4) / M(\text{H}_2\text{SO}_4),$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 / 98 = 1.$$

Отже, у даній реакції лише один атом водню в молекулі H_2SO_4 заміщується на метал. Реакція відбувається за рівнянням



3 БУДОВА ЯДРА АТОМА

Електронні формули атомів

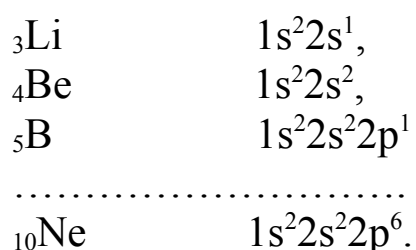
Усі електрони атома утворюють його електронну оболонку.

Вивчаючи хімію, дуже важливо знати будову електронної оболонки атома або електронну конфігурацію атома: за її допомогою визначають багато хімічних властивостей елемента. Як уже зазначалось, загальна кількість електронів в атомі, що утворюють електронну оболонку, дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі Д.І. Менделєєва.

Будова електронної оболонки зображується електронною формулою, яка показує розподіл електронів за енергетичними рівнями і підрівнями. У цих формулах енергетичні рівні позначаються цифрами 1, 2, 3, 4..., підрівні – буквами s, p, d, f. Кількість електронів на підрівні позначається цифрою, яка записується справа вгорі від букви, що показує підрівень.

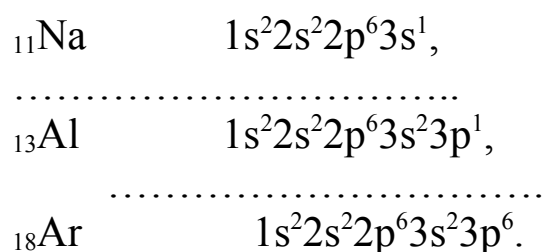
Наприклад, атом водню має один електрон, який розміщений на s-підрівні енергетичного рівня: $1s^1$. Електронна формула атома гелію, що містить два електрони, записується так: $1s^2$. Оскільки на першому енергетичному рівні можуть перебувати тільки два електрони, то перший електронний шар в атомі гелію завершений.

У елементів другого періоду електрони заповнюють 2-й енергетичний рівень, на якому може розміщуватись не більше ніж вісім електронів. Спочатку електрони заповнюють s-підрієвень, потім p-підрієвень. Запишемо електронні формули деяких елементів другого періоду:



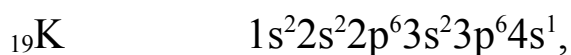
На останньому енергетичному рівні атома не може перебувати більш ніж вісім електронів, тому другий електронний шар, на якому розміщується два атоми неону, завершений.

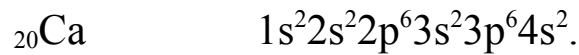
В атомах елементів третього періоду формується третій електронний шар, на якому розміщується до 18 електронів. Спочатку заповнюється s-підрієвень, потім p-підрієвень, заповнення d-підрієвня третього енергетичного рівня не відбувається.



В атомі аргону останній енергетичний рівень завершений.

У перших двох елементів четвертого періоду починає заповнюватись 4-й енергетичний рівень:

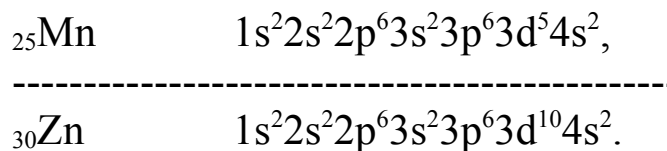




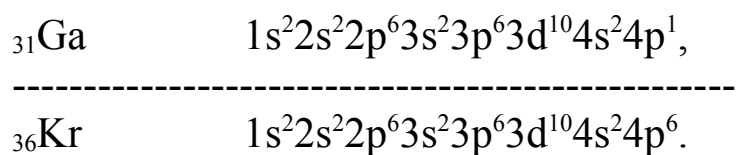
Починаючи з елемента № 21 – скандію, відбувається заповнення електронами d-підрівня третього енергетичного рівня. На цьому підрівні може бути 10 електронів, тому в атомів десяти елементів, починаючи зі скандію (Sc – Zn), заповнюється тільки 3-й d-підрівень:



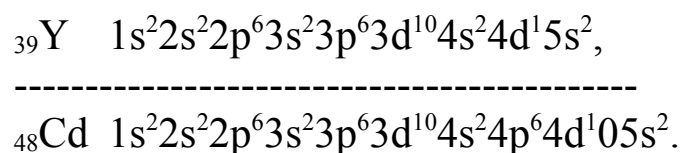
Обидві електронні формули скандію тотожні. Перша з них записана в порядку заповнення електронами підрівнів, друга – за порядком номерів енергетичних рівнів. Далі електронні формули записуються в порядку номерів рівнів енергії електронів:



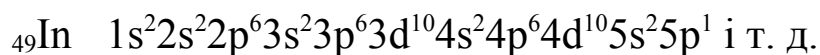
Добудова 3-го енергетичного рівня завершується в атома цинку. У атомах наступних елементів триває заповнення 4-го рівня:



Заповнення енергетичних рівнів і підрівнів атомів елементів п'ятого періоду відбувається аналогічно заповненню атомів елементів четвертого періоду. Починаючи з елемента № 39 – ітрію, у десяти елементів (V-Cd) відбувається заповнення електронами 4d-підрівня.

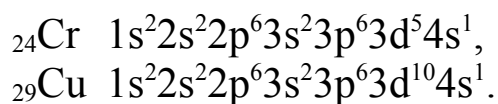


Далі



В атомах елементів шостого і сьомого періодів, починаючи з церію Се, з'являються електрони на f-підрівнях. Будову електронних оболонок атомів цих елементів розглянуто в розділі.

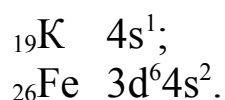
Слід зазначити, що в атомів деяких елементів спостерігається явище «проскакування» електрона з останнього енергетичного рівня на передостанній. «Проскакування» електрона відбувається в атомів хрому, міді, паладію та деяких інших елементів, наприклад



В електронних формулах атомів часто повністю завершені енергетичні рівні позначають символами електронних шарів, наприклад ${}_{33}\text{As } \text{KLM}4s^2 3p^3$.

Прийнятий і такий запис: ${}_{33}\text{As}[\text{Ar}]3d^{10}4s^2 4p^3$, де [Ar] означає електронну оболонку атома аргону.

Іноді для скорочення записують тільки електронну конфігурацію валентних шарів, яка визначає хімічні властивості елемента, наприклад



Зв'язок електронної будови атома з положенням елемента в періодичній системі

За положенням елемента в періодичній системі Д.І. Менделєєва можна визначити його електронну формулу (або закінчення цієї формули). Для цього необхідно знати такі закономірності:

- 1) кількість енергетичних рівнів в атомі, на яких розміщені

електрони, дорівнює номеру періоду;

2) в елементів головних підгруп кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні дорівнює номеру групи періодичної системи. Наприклад, елемент № 20 – кальцій; розміщений у головній підгрупі II групи і в четвертому періоді; отже, електронна конфігурація зовнішнього рівня атома кальцію – $4s^2$. Сурма (елемент № 51) перебуває в головній підгрупі V групи і в п'ятому періоді, електронна конфігурація зовнішнього рівня – $5s^25p^3$.

В елементів головних підгруп електрони останнього енергетичного рівня є валентними, тобто вони беруть участь у хімічній взаємодії;

3) в елементів побічних підгруп III-VII груп, а також у трьох елементів побічної підгрупи VIII групи (Fe, Ru, Os) загальна кількість електронів на s-підрівні останнього енергетичного рівня атома і в d – підрівні передостаннього рівня дорівнює номеру групи. Наприклад, реній розміщений у побічній підгрупі VII групи і шостому періоді, тому електронна конфігурація валентних шарів має такий вигляд: $5d^56s^2$.

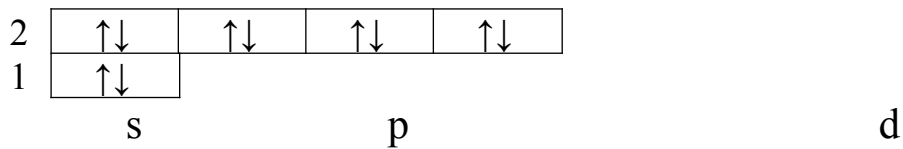
В елементів побічних підгруп валентними можуть бути електрони останнього енергетичного рівня та d-підрівня передостаннього рівня;

4) в елементів побічних підгруп I та II груп d – підрівень передостаннього енергетичного рівня завершений (d^{10}), а на останньому енергетичному рівні кількість електронів дорівнює номеру групи. Закінчення електронної формули ртуті записується так: $5d^{10}6s^2$.

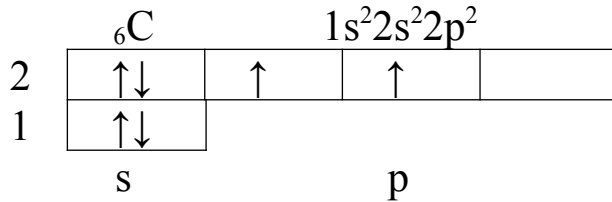
Графічні електронні формули

Електронні формули часто зображують графічно, використовуючи описані вище графічні позначення орбіталей та електронів. Графічні електронні формули показують розподіл електронів не тільки за рівнями та підрівнями, а й за орбіталями. Запишемо, наприклад, електронну формулу атома хлору:

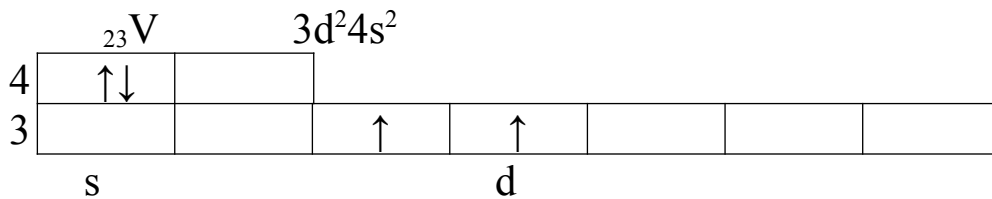




Якщо p-, d- або f-підрівні не заповнені, то електрони займають максимальну кількість і орбіталей, наприклад



Часто записують не всю графічну електронну формулу, а лише її закінчення (тобто підрівні, на яких розміщені валентні електрони), наприклад



Електронні формули іонів

Якщо атом віддає або приєднує електрони, він перетворюється на іон. Можна зобразити електронну формулу іона. Наприклад, перехід заліза в стан Fe^{3+} пов'язаний з віддачею трьох електронів, отже електронні формули атома Fe та його іона Fe^{3+} можна записати так:



Насамперед атом віддає електрони з найвищого енергетичного рівня та підрівня. Атом сірки перетворюється на іон S^{2-} , приєднуючи два електрони:



Електронна конфігурація іона сірки S^{2-} аналогічна електронній конфігурації атома аргону.

Будова ядра атома

Протонно-нейтронна теорія

Ядро атома має набагато менші розміри, ніж сам атом (у 10000 – 100000 разів). Однак у ядрі зосереджена майже вся маса атома.

У 1932 р. радянськими вченими Д.Д. Іваненком і С.М. Гапоном була запропонована протонно-нейтронна теорія будови атома ядра. За цією теорією ядро атома складається з протонів і нейтронів. Протони та нейтрони, так само як і електрони, належать до елементарних частинок.

Протон p – це частинка з відносною масою 1,007276 (≈ 1) і відносним зарядом $+1$. Нейтрон n – електронейтральна частинка, його відносна маса дорівнює 1,008666 (≈ 1).

Кількість електронів у ядрі z визначає позитивний заряд ядра. Цей заряд у відносних одиницях дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі Д.І. Менделєєва. Відносна маса ядра складається з маси протонів, яка також дорівнює z , і маси нейтронів, яка у відносних одиницях дорівнює кількості нейтронів. Оскільки практично вся маса атома зосереджена в ядрі, можна вважати, що

$$A = Z + N,$$

тобто відносна маса дорівнює сумі мас протонів і нейтронів.

Ізотопи

Різновиди атомів з однаковим зарядом ядра (тобто атома одного й того самого елемента з різними масами називаються ізотопами. Ізотопи відрізняються один від одного числом нейтронів у ядрі.

Елемент водень має три ізотопи 1_1H (у ядрі один протон і немає нейтронів), дейтерій 2_1H , або D ($1_p, 1_n$), і тритій 3_1H , або T ($1_p, 2_n$).

Багато елементів у природі мають по кілька ізотопів.

4 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

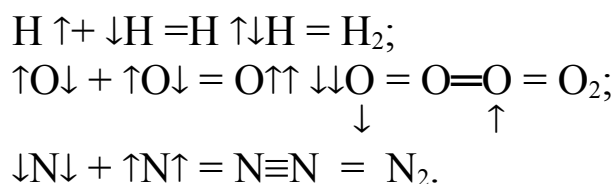
Хімічний зв'язок і будова простих за складом молекул

Вчення про хімічний зв'язок є головною темою в теоретичній хімії. З хімічним зв'язком пов'язана будова хімічних сполук. У свою чергу всі біофізико-хімічні властивості сполук залежать від будови: властивості – функція будови. Оскільки найменшою фізичною частиною хімічної сполуки є іони, радикали, молекули, макромолекули, то йдеться про будову цих частинок. У конспекті лекцій розглядається будова молекул.

Під будовою слід розуміти кількість хімічних зв'язків у молекулі, види і характер зв'язку, довжина і енергію зв'язку, а також геометрію молекули.

Говорячи про зв'язок взагалі, слід мати на увазі, що хімічний зв'язок існує як між атомами у структурних одиницях речовини, так і між молекулами в масі речовини. У масі речовини поряд з хімічним зв'язком існує і фізичний зв'язок, який за природою є нічим іншим, як силою Ван-дер-Ваальса.

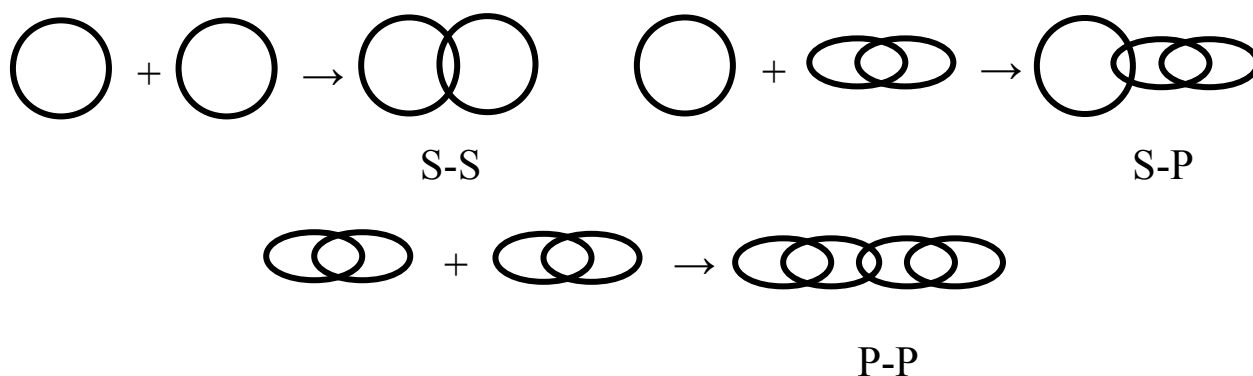
Природа хімічного зв'язку єдина – електронна. Перші уявлення про електронний хімічний зв'язок з'явилися в 1916 р. Американський вчений Льюїс запропонував теорію, яка називається теорією валентних пар. За цією теорією, атоми об'єднуються в молекули завдяки неспареним електронам зовнішнього енергетичного рівня. Спільна пара, яка належить поєднуючим атомам, називається ко-парою, а зв'язок ковалентним. Утворення ковалентного зв'язку в молекулах водню та азоту можна уявити собі виходячи з такої схеми:



Зараз теорія Льюїса суттєво доповнена квантово-механічними уявленнями про хімічний зв'язок. Згідно з

квантовою механікою в утворенні хімічного зв'язку беруть участь не тільки неспарені електрони але і спарені електрони, як зовнішнього, так і передостаннього енергетичного рівня. Спарені електрони перед утворенням зв'язку повинні розпаруватися. Об'єднуватись у ко-пари можуть лише електрони з антипаралельними спінами. Це енергетично вигідно для матеріальної частинки і відповідає принципу мінімуму енергії в системі. При об'єднанні неспарених електронів з антипаралельними спінами енергія випромінюється, що робить молекулу більш стійкішою в хімічному відношенні. При зіткненні електронів з паралельними спінами зв'язок утворитися не може, тому що це суперечить принципу мінімуму енергії в системі.

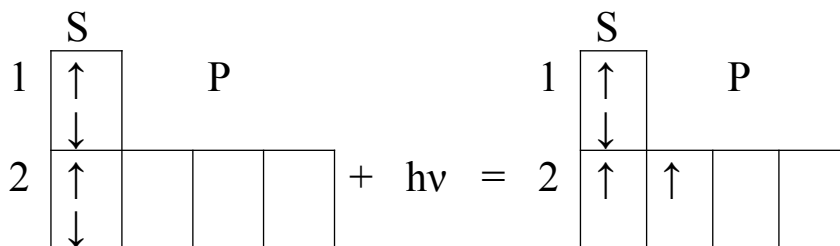
Крім того, згідно з квантовою механікою в утворенні хімічного зв'язку беруть участь і енергетичні орбіталі, як правило, зовнішнього енергетичного рівня. Іншими словами, при утворенні хімічного зв'язку має місце взаємодія електромагнітних полів. Про перекривання орбіталей можна мати уявлення виходячи з такої схеми:



Характер перекривання орбіталей і міцність зв'язку

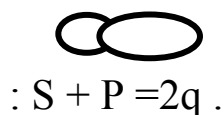
У зовнішньому енергетичному рівні, як це впливає з будови атома, можуть бути неспарені і спарені електрони. Якщо електрони в орбіталі неспарені, то орбіталь називається одноелектронною або ненасиченою, а якщо в орбіталі спарені електрони, то орбіталь називається насиченою.

У хімічному зв'язку можуть брати участь як неспарені, так і спарені електрони, або ненасичені і насичені орбіталі. Якщо в утворенні зв'язку бере участь насичена орбіталь, то електрони повинні розпаруватись. Це може трапитися лише при збудженні атома. Атом може збуджуватись при поглинанні будь-якої енергії. Процес збудження можна передати за допомогою рівняння збудження. Розглянути це можливо на прикладі збудження атома берилію: ${}_4\text{Be}^0 + h\nu = {}_4\text{Be}^*$.



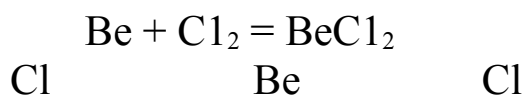
Із електронно-графічної формули берилію видно, що один s-електрон зовнішнього енергетичного рівня перейшов на р-орбіталь того самого рівня.

Це вищий за енергією підрівень. Форми орбіталей s-електрона і р-електрона, звичайно, неоднакові. Дослідження хімічного зв'язку у сполуках, наприклад хлориді берилію, показують, що він рівноцінний. Це веде до думки, що завдяки утворенню хімічного зв'язку між берилієм і хлором енергія орбіталей у берилію вирівнюється. Це вирівнювання енергії орбіталей перед утворенням хімічного зв'язку називається гібридизацією. Із однієї s-орбіталі та однієї р-орбіталі утворюються дві нові орбіталі як за енергією, так і за формою. Ця орбіталь називається гібридною і має таку форму:



Такий вид гібридизації називається sp-гібридизацією.

Якщо збуджений атом берилію вступає в реакцію з двома атомами хлору, утворюється хлорид берилію:





Перекривання двох q -орбіталей і двох p -орбіталей від двох атомів хлору проходить під кутом 180° .

Розглянемо види гібридизації інших елементів другого періоду. Бор за своєю електронною будовою може брати участь в утворенні хімічного зв'язку як у незбудженому, так і збудженому стані. У збудженому стані бор може проявляти неповну гібридизацію sp , тобто гібридизацію свого попередника по періоду, і повну sp^2 . При повній гібридизації в атома бору $3q$ -орбіталі вони орієнтуються у просторі під кутом 120° . Відповідно геометрією молекули буде трикутник.

Атом вуглецю може також утворювати зв'язок у незбудженому і збудженому стані. У збудженому стані може бути три види гібридизації неповна sp і sp^2 , а також повна sp^3 . При неповній гібридизації в першому випадку утворюються дві q -орбіталі, які орієнтуються у просторі під кутом 180° , і три q -орбіталі, які орієнтуються під кутом 120° . При повній гібридизації утворюються чотири q -орбіталі, які орієнтуються у просторі під кутом $109,2^\circ$. Відповідно до цього утворюються і різні геометричні форми молекул. Для вуглецю можна навести такі приклади: в етані кожний атом вуглецю має sp -гібридизацію, в етилені sp^2 -гібридизацію, в ацетилені sp^3 -гібридизацію.

Для атомів кисню; азоту і фтору гібридизація не характерна. Це пов'язано з будовою їхніх атомів. В електронній структурі цих атомів немає d -підрівня, тому спарені електрони не можуть розпаруватись. Ось чому кисень у сполуках завжди двовалентний, а фтор – одновалентний.

Стосовно гібридизації інших елементів періодичної системи можна сказати таке: елементи-аналоги берилію, бору та вуглецю гібридизуються важче, ніж берилій, бор і вуглець. Аналоги азоту, кисню і фтору беруть участь в утворенні хімічного зв'язку в гібридному стані. Встановити вид гібридизації можливо лише тоді, коли відома графічна формула молекули цих елементів. Так, наприклад, сірка в молекулі сірчаної кислоти має sp^2 -гібридизацію, тому що 2 p -орбіталі атома сірки перед утворенням хімічного зв'язку не брали участі в гібридизації.

Взагалі при утворенні хімічного зв'язку між атомами в молекулах різних хімічних сполук можливі такі види перекривань електронних орбіталей: негібридні s-s, p-p і гібридні s-q, s-p, q-q.

Із негібридних орбіталей найміцніший зв'язок утворюється при перекриванні p-p-орбіталей, а з гібридних – при перекриванні двох d-орбіталей. Міцність хімічного зв'язку оцінюється енергією, яка вимірюється в кілоджоулях на моль (кДж/моль).

Види та характер хімічного зв'язку

Спільна ковалентна пара (ко-пара) електронів може розміщуватися у просторі між ядрами атомів, з яких складається молекула, по-різному. Все залежить від сили притяження спільної пари ядрами атомів. Цю силу можна оцінити величиною електронегативності атомів.

Якщо спільна пара зв'язувальних електронів розташована у просторі суворо симетрично відносно ядер, то це веде до утворення ковалентного неполярного зв'язку. Такий зв'язок трапляється в молекулах сполук, які утворені атомами неметалів: H_2 , O_2 , Cl_2 тощо.

Якщо спільна пара зв'язувальних електронів зміщена в бік більш електронегативного елемента, то утворюється ковалентний полярний зв'язок. Як правило, що ковалентний полярний зв'язок може бути слабополярним і сильнополярним. Полярний зв'язок мають молекули води, хлориду амонію тощо.

Коли в спільній парі один з електронів втрачає зв'язок з ядром атома і переходить у межі атома-партнера, то утворюється іонний зв'язок. Атом, від якого відщепився електрон, перетворюється в позитивно заряджений іон (катіон), атом, який прийняв цей електрон у свої межі, перетворюється на негативно заряджений іон (аніон). А зв'язок між іонами – це вже інший вид зв'язку і називається він іонним зв'язком. Іонний зв'язок вважають крайнім випадком ковалентного полярного зв'язку.

Слід зауважити на те, що коли йдеться про хімічний зв'язок у бінарних сполуках, то можна говорити в принципі про чистий ковалентний неполярний, ковалентний полярний або іонний зв'язок. У багатоатомних молекулах про чистий хімічний зв'язок

і мови бути не може. Справа в тому, що слабополярний зв'язок може підсилюватись під впливом інших молекул, тобто в масі речовини може відбуватися поляризація хімічних зв'язків.

Теоретично вид хімічного зв'язку можна визначити виходячи з величин електронегативності елементів. До уваги беруть різницю електронегативностей між двома елементами, які утворюють між собою хімічний зв'язок. Якщо різниця між величинами електронегативності близька до нуля, то зв'язок буде ковалентним неполярним. Якщо різниця знаходиться в діапазоні 0,1 – 2, то зв'язок буде ковалентним полярним, причому коли ця різниця прагне до нуля, то ковалентний полярний зв'язок буде слабополярним, а коли прагне до 2, то сильнополярний. Якщо ця різниця більша 2, то зв'язок іонний.

Ковалентний неполярний, полярний і іонний зв'язок вважаються локалізованим хімічним зв'язком. Ковалентний неполярний і полярний зв'язок направлений у просторі. Перекривання орбіталей може відбуватися лише під кутами 90°, 109,20°, 120° і 180°.

Делокалізований хімічний зв'язок має місце, наприклад, у бруську металу. У металів електрони не мають локального центра атома або іона і вільно переміщуються у бруську металу. Такий зв'язок називається металічним. Всі фізичні властивості металів, такі як блиск, електро- і теплопровідність, пов'язані з металічним зв'язком.

Характер хімічного зв'язку. Перекривання атомних орбіталей при утворенні хімічного зв'язку може перебігати в напрямку ядерної осі і одночасно двох р-орбіталей перпендикулярно до ядерної осі. Внаслідок такого перекривання утворюється кратний зв'язок. Такий зв'язок дуже поширений в органічних сполуках, але він має місце і в молекулах кисню та азоту. Зв'язок, який утворюється в напрямку ядерної осі, називається σ -зв'язком, а той, що утворюється перпендикулярно до ядерної осі, – π -зв'язком. σ -зв'язок може утворитися з будь-яких за формою електронних орбіталей, а π -зв'язок може утворюватися лише внаслідок перекривання р-орбіталей. σ -зв'язок набагато міцніший від π -зв'язку.

Довжина хімічного зв'язку. У процесі перекривання орбіталей у просторі ядра атомів-партнерів наближуються до тих

пір, поки енергія стиснення не стане співрозмірною енергії відштовхування між ними. Рівноважна міжатомна відстань називається довжиною хімічного зв'язку. З довжиною пов'язані енергія хімічного зв'язку і хімічні властивості молекул. У молекулі водню довжина хімічного зв'язку становить $0,75 \cdot 10^{-10}$ м при радіусах атомів водню $0,53 \cdot 10^{-10}$ м.

Чим ближче розташовані атоми в молекулі, тим повнішим, глибшим є перекривання орбіталей, тим меншою буде довжина хімічного зв'язку і тим міцніше він буде, стійкішою в хімічному відношенні буде молекула та хімічна сполука в цілому.

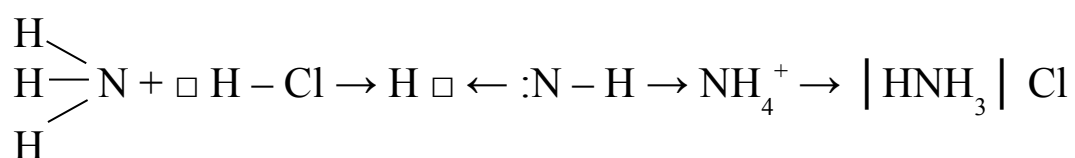
Енергія хімічного зв'язку. Кількісною мірою міцності хімічного зв'язку є енергія. Енергія зв'язку – це робота, яка витрачається на руйнування хімічного зв'язку. При утворенні молекули енергія випромінюється, а при руйнуванні його, навпаки, поглинається. За розмірами ці дві енергії тотожні. Чим більше витрачається енергії на розривання хімічного зв'язку, тим міцнішим є зв'язок, тим стійкішою в хімічному відношенні є молекула і речовина в цілому.

Комплексні координаційні сполуки

Комплексними координаційними сполуками називаються такі сполуки, у яких поряд з іншими видами хімічного зв'язку є один або декілька донорно-акцепторних зв'язків (Д.А.З.).

Механізми утворення донорно-акцепторного зв'язку. Щоб утворився донорно-акцепторний зв'язок між двома контактуючими частинками (атомами, іонами, молекулами), необхідно, щоб одна частинка мала одну або декілька неподілених пар електронів у зовнішньому енергетичному рівні, а друга – вільні енергетичні орбіталі (комірки), як правило, у зовнішньому енергетичному рівні. Якщо такі частинки знаходяться в розчині, то зіткнувшись, вони утворюють Д.А.З. Механізм цього утворення полягає в тому, що одна частинка для утворення зв'язку надає неподілену пару електронів, а друга – вільну орбіталь (комірку). Утворення донорно-акцепторного зв'язку можна розглянути на такому класичному прикладі, як

утворення комплексного іона амонію. Для цього треба провести реакцію між розчином соляної кислоти і розчином аміаку. У розчині соляної кислоти є вільні іони водню. Це практично протон водню, тому що в нього немає електрона в енергетичному рівні, таким чином орбіталь у нього вільна. У молекулі аміаку атом азоту в зовнішньому енергетичному рівні має неподілену пару електронів. Якщо розчини соляної кислоти і аміаку злити разом, то в суміші будуть рухатись хаотично всі іони. Настане такий момент, коли іон водню зіткнеться з молекулою аміаку. Неподільна пара електронів азоту зайде в поле дії ядра водню, тобто в орбіталь, а вийти з неї не зможе. Так утворився донорно-акцепторний зв'язок:



Та частинка, яка надає для утворення донорно-акцепторного зв'язку енергетичну орбіталь (комірку), називається акцептором, а частинка, яка надає неподільну електронну пару, називається донором електронів.

Будова молекул координаційних сполук. У будь-якій координаційній сполуці вирізняють зовнішню і внутрішню сферу. Внутрішня сфера при написанні брутто-формули береться у квадратні дужки і називається комплексним іоном. У зовнішній сфері можуть бути іони водню, за функціональними ознаками – це кислота, а якщо гідроксильна група, то – основа. У зовнішній сфері можуть бути іони металів, а також кислотні залишки. Така координаційна сполука за функціональними ознаками належить до класу солей. Їх переважна більшість.

Будова координаційних іонів. Координаційні іони можуть мати як позитивний знак, так і негативний, тобто є комплексні координаційні катіони і аніони. У будь-якому координаційному іоні є центральний атом, який називається комплексоутворювачем, а навколо нього координуються частинки (атоми, іони, молекули), які називаються лігандами.

Комплексоутворювачем можуть бути нейтральні атоми s, p, d, f-елементів, іони тих самих металів, а також неметали у

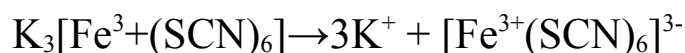
вищому ступені окислення. Стійкими координаційними сполуками є ті, які утворюються з d-металів. Важливими параметрами комплексоутворювача є величина його заряду та координаційне число. Максимальний заряд може бути 4+. Координаційне число вказує на кількість лігандів, які координуються навколо комплексоутворювача. Максимальне координаційне число пов'язане з величиною заряду комплексоутворювача. Якщо заряд 1+, то максимальне координаційне число дорівнює 2; коли заряд 2+, то максимальне координаційне число дорівнює 4; коли 3+ – шести і 4+ – восьми.

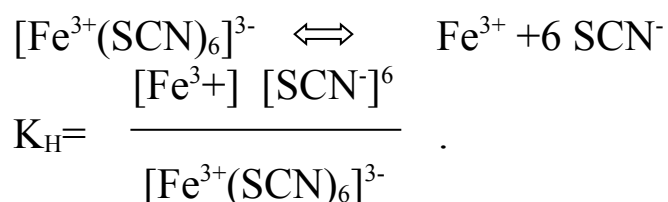
Лігандами можуть бути іони: прості, наприклад Cl, Br тощо, і складні, наприклад ON, SCN, нейтральні атоми і молекули. Дуже поширені комплексні координаційні сполуки, де лігандами виступають молекули води і аміаку. При одному і тому самому комплексоутворювачі можуть бути однотипні і комбіновані ліганди. Розмір лігандів дуже сильно впливає на координаційне число: чим менша геометрична форма лігандів, тим більше їх скоординується навколо комплексоутворювача.

Стійкість координаційних сполук, а точніше координаційних іонів, залежить від таких факторів: температура, рН розчину, наявність у розчині домішок тощо.

Розчинність і дисоціація. Всі координаційні сполуки добре розчиняються у воді і дисоціюють за типом кислот, гідроксидів і солей. Вирізняють два ступені дисоціації. Перший ступінь – дисоціація всієї координаційної сполуки, вона дисоціює повністю. Другий ступінь – дисоціація координаційного іона. Дисоціація координаційного іона є оборотною. З кількісного боку оборотний процес характеризується константою дисоціації, яку в даному випадку називають константою нестійкості координаційного іона або в цілому координаційної сполуки.

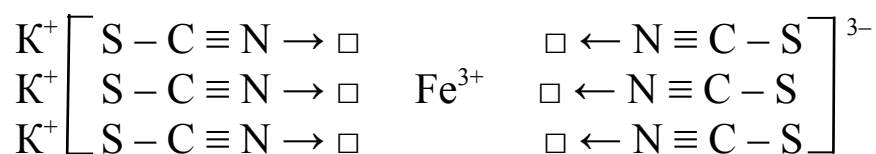
Константа нестійкості комплексного координаційного іона – це відношення добутку концентрації іонів, на які розпадається координаційний іон, до загальної концентрації координаційного іона в розчині. Для гексароданідоферата (III) калію рівняння дисоціації та математичний вираз константи нестійкості буде мати такий вигляд:





Номенклатура координаційних сполук. Комплексні координаційні сполуки мають назву як за світовою, так і за практичною номенклатурою. За світовою номенклатурою в національній транскрипції одним або двома словами пишуть назву лігандів латинською мовою, їхню кількість, а також назву частинок, які стоять у зовнішній сфері. Порядок написання справа наліво, наприклад $K_3[Fe(SCN)_6]$ – гексароданідоферат (III) калію; емпірична назва – роданоферат калію.

Графічні або координаційні формули. Щоб розглянути будову координаційної сполуки, треба написати її графічну формулу. Для наведеної сполуки графічна формула пишеться так:



У цій сполуці лише 27 зв'язків, у т. ч. 18 ковалентних, 6 донорно-акцепторних і 3 іонних зв'язки. Донорно-акцепторний зв'язок гібридизований, вид гібридизації sp^3d^2 . Геометрія координаційного іона – восьмигранник.

Для координаційних сполук характерна ізомерія. Частіше за все трапляється гідратна ізомерія. Вирізняють ізомери за забарвленням.

Значення координаційних сполук. Біологічно активні сполуки, такі як вітаміни, ферменти, каталізатори, мають координаційну будову. Варто назвати дві такі сполуки як гемоглобін і хлорофіл, щоб упевнитись, яке велике практичне значення мають у природі координаційні сполуки. Гемоглобін – це така координаційна сполука, де комплексоутворювачем виступає триковалентне залізо. У хлорофілу комплексоутворювачем є магній.

Багато координаційних сполук мають різні забарвлення, тому їх використовують для виготовлення фарб і лаків. Широко

використовують комплексні координаційні сполуки в аналітичній практиці для якісного аналізу, а також у металургії для одержання дорогоцінних металів.

5 ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

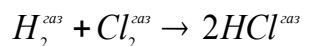
Термодинаміка – це наука про перетворення різних видів енергії в системах.

Система – це сукупність фізичних тіл, що взаємодіють між собою і подумки відокремлені від навколишнього середовища. Системи бувають ізольовані, гетерогенні і гомогенні.

До ізольованих належать такі, для яких енергообмін і масообмін (з навколишнім середовищем) неможливий, – це ідеальна система, яка в природі відсутня.

До замкнених належать системи, для яких масообмін неможливий, а енергообмін можливий.

До гомогенних належать такі системи, у яких всі фізичні тіла системи, тобто вихідні матеріали і продукти реакції знаходяться в одному агрегатному стані Г-Г, Р-Р, $T_B - T_B$:



До гетерогенних належать такі системи, у яких фізичні тіла знаходяться в різних агрегатних станах:



Хімічна термодинаміка, як складова частина термодинаміки, розглядає теплові явища як результат глибокої зміни в процесі розриву та утворення нового хімічного зв'язку. При цьому можливі два процеси: 1) коли в результаті взаємодії виділяються тепло або енергія – такі процеси називаються екзотермічними; 2) якщо поглинається енергія – ендотермічними.

Протікання процесів можливе при постійному об'ємі – ізохоричні, при постійному тиску – ізобаричні, при постійній температурі – ізотермічні. Залежно від проведення процесу треба вказувати параметри, тобто термодинаміка має свої закони.

1-й закон. В ізольованих системах зберігається закон збереження матерії та енергії.

Енергетична умова така: кількість енергії, підведеної до системи, витрачається на зміну внутрішньої енергії та можливість виконання роботи.

$$Q = \Delta U + A,$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії;

Q – тепло;

A – робота.

ΔU – це енергія всіх структурних одиниць системи (взаємодія електрон-ядро, протон-протон, нейтрон-протон, нейтрон-електрон, між'ядерна взаємодія).

Система: поршень-циліндр (рисунок 5.1)

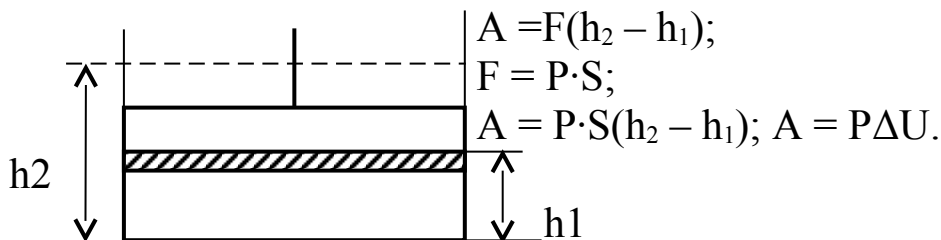


Рисунок 5.1

Перший закон термодинаміки:

$$A = P\Delta V + \Delta U.$$

При ізохоричному процесі, тобто $V = \text{const}$, перший закон читається, як $QV = \Delta U$.

При ізобаричному процесі, тобто $P = \text{const}$,

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + PV_2 - V_1P = U_2 + PV_2 - V_1 + PV_1 = \Delta H - \text{ентальпія.}$$

Ентальпія – складна термодинамічна функція, яка показує зміну внутрішньої енергії та можливість виконання роботи при переході з одного стану в інший: ΔH вимірюється в кілоджоулях на моль (кДж/моль).

Фізичний зміст

За першим законом термодинаміки, ентальпія – тепловміст

системи.

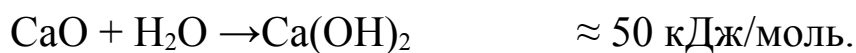
Ентальпія для систем, що від нас не залежать, прагне до min.

Для елементарних речовин ентальпія завжди дорівнює 0 (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2).

Хімічна термодинаміка має свої два закони.

Закон Лавуазьє-Лапласа

Кількість енергії, що виділяється при утворенні складної речовини, дорівнює кількості енергії його розкладу, але з протилежним знаком.



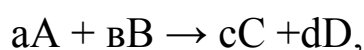
$H_2 > H_1 = \Delta H > 0$ – енд.

$H_2 < H_1 = \Delta H < 0$ – екз.

Закон Гесса

Сумарний тепловий ефект будь-якої хімічної реакції не залежить від шляху протікання, а залежить від початкового та кінцевого стану.

У загальному вигляді для будь-якої хімічної реакції закон Гесса



де A, B – вихідні речовини;

C, D – продукти реакції, одержані в ході процесу;

a, b, c, d – коефіцієнти.

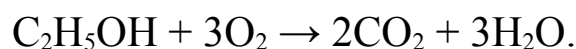
$$H_{\text{хім.реак.}} = \sum \Delta H_{\text{кін.}} - \sum \Delta H_{\text{поч.}};$$
$$H_{\text{х.р.}} = (cH_c + H_d) - (aH_A + bH_B)$$

кінц. поч.

Виходячи з закону Гесса: 1) можна визначити сумарний тепловий ефект; 2) можна визначити, знаючи сумарний тепловий ефект реакції, ентальпію будь-якої кінцевої або початкової

речовини.

Приклад.



З таблиці ентальпій знайдено значення ΔH із вхідних і кінцевих речовин.



$$H_{\text{x.p.}} = [2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,9)] - [(-235,31)] = -1409,39 \text{ кДж/моль}.$$

Два начала термодинаміки:

- 1) тепло від більш холодного тіла ніколи не перейде до більш нагрітого;
- 2) система завжди прагне до хаосу.

Ентропія – термодинамічна функція, що є мірою хаотичності або безладності в системі $\Delta S > 0$:

$$S = R \ln w,$$

де R – постійна Больцмана;

\ln – основа натурального лог;

w – імовірність системи $w = f(P, V, T, C)$,

де P, V, T, C – функція параметрів системи.

Фізичний зміст.

Кількість енергії, яка припадає на 1°K ,

$$S = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T} \text{ [Дж/моль град]}.$$

За другим законом термодинаміки ентропія збільшується

$$\Delta S = \sum \Delta S_{\text{кін.}} - \sum \Delta S_{\text{поч.}}$$

Гіббс з'єднав перший і другий закони термодинаміки.

Кількість енергії, підведеної до системи, містить частку енергії, яку можна перетворити в корисну роботу (вільна енергія Гіббса) і частка енергії губиться безповоротно.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \quad Q = \Delta H; \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S,$$

де ΔG - вільна енергія Гіббса;

ΔH - дорівнює Q_p , підведеній енергії;

ΔS - ентропія;

T - температура, К.

Фізичний зміст.

Кількість енергії, підведеної до системи $Q_p = \Delta H$, разом з енергією Гіббса складає ΔST .

Вільна енергія Гіббса вимірюється в кілоджоулях (кДж).

На основі закону Гіббса визначається напрямок хімічного процесу:

- 1) при $\Delta G > 0$ – процес неможливий;
- 2) $\Delta G < 0$ – процес можливий;
- 3) $\Delta G = 0$ – процес рівноваги, тобто можливість початку процесу.

6 ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА РІВНОВАГА

Під швидкістю хімічних реакцій розуміють зміну концентрацій реагуючих речовин за одиницю часу:

$$v = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1},$$

де C_1 і C_2 – відповідно початкова та кінцева концентрації реагуючих речовин;

$\tau_2 - \tau_1$ - тривалість перебігу реакції.

На швидкість хімічної реакції впливає ряд факторів, серед яких можна виділити природу та концентрацію реагуючих речовин, площу поверхні їхнього контакту, температуру, наявність каталізатора.

Для перебігу хімічної реакції необхідне зіткнення між

молекулами. Але не кожне зіткнення призводить до хімічної взаємодії. Молекули, що зіткнулися, повинні мати кількість енергії, достатню для послаблення та розриву зв'язків у молекулах. Надлишкова енергія, яку повинні мати молекули для того, щоб зіткнення зумовило утворення нової речовини, називається енергією активації, а молекули, що мають таку енергію, – активними. Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин. Наприклад, водень зі фтором реагують з вибухом навіть при кімнатній температурі, а взаємодія водню з бромом відбувається повільно навіть при нагріванні.

Легко змінюється швидкість хімічних реакцій, енергія активації яких становить 40–120 кДж/моль.

Для твердих речовин велике значення має площа поверхні контакту між реагуючими речовинами. Чим більше площа поверхні контакту, тим більша швидкість реакції. Такі реакції пов'язані з перенесенням речовин, при яких поверхня очищається від продуктів реакції. Наприклад, при згорянні шматка вугілля швидкість реакції буде залежати і від швидкості видалення оксиду вуглецю (IV) з поверхні вугілля.

Залежність між концентрацією речовин, що реагують, і швидкістю хімічних реакцій математично відображається законом діючих мас, який був відкритий російським вченим М.М. Бекетовим (1865 р.) і норвезькими вченими К. Гульдбергом і П. Вааге (1867 р.):



$$V = K[A]^a[B]^b.$$

Швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, взятих у степенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам. Швидкість реакції характеризується константою швидкості K , величина якої залежить від природи реагуючих речовин, температури та наявності каталізатора, але не залежить від концентрації речовин.

Ідеальні гази та розбавлені речовини підлягають закону діючих мас.

При підвищенні температури швидкість реакції різко

збільшується. За правилом Вант-Гоффа, при підвищенні температури на 10 °С швидкість реакції зростає в 3-4 рази.

Математично це відображається формулою

$$v_{t_2} = v_{t_1} \mathcal{U}^{(t_2 - t_1) / 10},$$

де v_{t_2} – кінцева швидкість реакції;

v_{t_1} – початкова швидкість реакції;

$(t_2 - t_1)$ – різниця температур;

\mathcal{U} – температурний коефіцієнт Вант – Гоффа.

Це правило справедливе для інтервалу температур 0-200 °С. За теорією Арреніуса, реакція відбувається тільки між частинками, запас енергії яких відповідає певному рівню. При поглинанні теплоти енергетичний рівень частинок реагуючих речовин підвищується, вони стають активними. При цьому збільшується швидкість їхнього руху, тобто при підвищенні температури реакція прискорюється.

Швидкість хімічної реакції змінюють також каталізатори – речовини, які впливають на перебіг хімічної реакції, беруть участь у ній, але самі внаслідок реакції кількісно та якісно не змінюються. Зміна швидкості реакції під впливом каталізаторів називається каталізом. Каталізатори бувають у різних агрегатних станах.

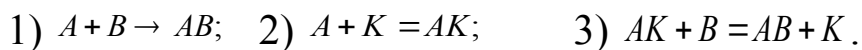
Каталіз позитивний, якщо швидкості реакції збільшуються, і негативний, якщо вони зменшуються. Найбільше практичне використання має позитивний каталіз (наприклад, процеси добування аміаку, азотної та сірчаної кислоти, штучного моторного пального, синтетичного каучуку).

За агрегатним станом усіх компонентів реакції розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз. Гетерогенний каталіз – це процес, при якому речовини, що беруть участь у реакції, і каталізатор перебувають у різних агрегатних станах. Прикладом гетерогенного каталізу може бути реакція добування аміаку, окислення оксиду сірки (IV) до оксиду сірки (VI). Гомогенний каталіз – процес, при якому речовини, що реагують, і каталізатор

перебувають в однаковому агрегатному стані, наприклад реакція стерифікації.

Каталізатори, що прискорюють хімічні реакції, називаються активаторами, а ті, що сповільнюють їх, - інгібіторами.

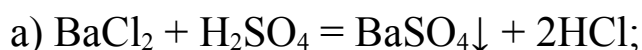
Дія каталізаторів виявляється через проміжні сполуки:



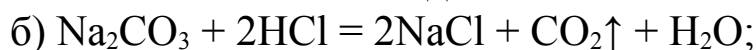
За напрямком перебігу реакції поділяють на необоротні та оборотні.

Необоротні реакції відбуваються до кінця, до повного витрачання однієї з вихідних речовин. Внаслідок таких реакцій утворюється осад, газоподібні речовини або малодисоційовані сполуки.

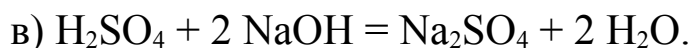
Наприклад:



осад



газ



малодисоційовані сполуки

Реакції, які відбуваються як у прямому, так і у зворотному напрямках, називаються оборотними. Межею перебігу оборотних реакцій є стан динамічної рівноваги, яка характеризується рядом ознак.

1 У момент досягнення хімічної рівноваги швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної.

2 Концентрації вихідних речовин і кінцевих продуктів у процесі реакції не змінюються.

3 Хімічна рівновага рухома і може порушуватись під впливом зовнішніх факторів.

Зі зменшенням концентрації вихідних речовин швидкість

прямої реакції зменшується, а швидкість зворотної – збільшується.

Коли швидкості прямої і зворотної реакцій зрівнюються, встановлюється хімічна рівновага.

Оскільки процес не припиняється, але кількісні зміни не спостерігаються, то такий стан називають динамічною рівновагою. Кількісною характеристикою стану рівноваги для реакції $A + B = AB$ є константа хімічної рівноваги k_p .

Згідно з законом діючих мас швидкості прямої v_1 і зворотної v_2 реакцій дорівнюють

$$v_1 = k_1[A][B]; \quad v_2 = k_2[AB].$$

У момент досягнення динамічної рівноваги швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної: $v_1 = v_2$, звідки

$$k_1[A][B] = k_2[AB].$$

Відношення констант швидкості прямої та зворотної реакції називається константою рівноваги k_p

$$k_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[AB]}{[A][B]},$$

де $[AB]$ – рівноважна концентрація продуктів реакцій;
 $[A]$, $[B]$ – рівноважні концентрації вихідних речовин.

Вираз константи рівноваги показує, що за умов рівноваги концентрації всіх реагуючих речовин взаємозв'язані. Константа рівноваги залежить від природи реагуючих речовин і від температури.

Система може перебувати у стані рівноваги, доки не зміниться одна з умов рівноваги.

Закономірності, які виявляються при порушенні рівноваги, підлягають принципу Ле-Шательє: якщо на систему, що знаходиться в стані динамічної рівноваги, подіяти зовнішніми факторами (змінити тиск, концентрацію або температуру), то хімічна рівновага зміщується в напрямку процесу, який зменшить цю дію.

Із принципу Ле-Шательє можна зробити декілька висновків:

1 При збільшенні концентрації будь-якої з речовин, що беруть участь у реакції, рівновага зміщується в бік витрати цієї речовини, при зменшенні концентрації будь-якої з речовин рівновага зміщується в бік утворення цієї речовини.

2 При збільшенні тиску (для газоподібних речовин) хімічна рівновага зміщується в бік зменшення об'єму і навпаки.

3 При підвищенні температури хімічна рівновага зміщується в бік ендотермічного процесу і навпаки.

Врахування принципу Ле-Шательє дає змогу керувати хімічними процесами у виробництві. Підбираючи умови проведення хімічних реакцій, можна збільшити вихід потрібних речовин, знизити виробничі витрати, підвищити рентабельність виробництва.

7 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ

Вода в природі. Вода – сама найрозповсюдженіша на Землі хімічна сполука. Майже 2/3 поверхні земної кулі покрито водою: це океани, моря, озера, річки. Багато води знаходиться в газоподібному стані (у вигляді пари) в атмосфері, а також у вигляді льоду та снігу на вершинах гір. Вода знаходиться не лише на поверхні Землі, але і в її надрах, промочуючи ґрунт і різні гірські породи, з яких утворюються водні джерела.

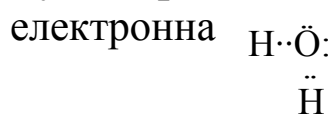
Природна вода ніколи не буває абсолютно чистою. Більш-менш чистою буває дощова вода, звичайно, якщо вона скраплюється в чистій атмосфері. Відносно чистою є вода з айсбергів. Так звана прісна вода, яку люди п'ють і використовують для приготування страв, прання тощо, містить від 0,01 до 0,05 % мінеральних речовин, як правило, у вигляді солей. Морська вода може містити до 4 % розчинених солей. Найсолонішим морем є Середземне море: воно містить 3,9 % розчинених солей. Чорне море містить 1,8 % солей. Менше за все

солей у Балтійському морі – 0,5 %. Таким чином, вода моря – розчин. І це треба враховувати при її використанні.

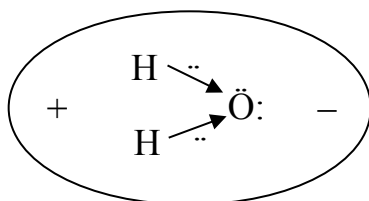
Природна вода, крім солей, може містити різні механічні домішки, спори, пилок, мікроби тощо. Тому воду, яку використовують для пиття, треба звільнювати як від механічних домішок, так і інших агентів.

Абсолютно чисту воду, як хімічний реагент, одержують шляхом дистиляції або фільтруванням через спеціальні фільтри, які затримують не тільки механічні домішки, катіони і аніони солей, але і мікроорганізми та інші шкідливі для людини агенти.

Будова речовини. Молекулярна формула води – H_2O ,



Кисень електронегативніший за водень, тому атоми водню та кисню зв'язані ковалентним полярним σ -зв'язком. Кут між зв'язками $H-O-H$ становить $104,5^\circ$, тобто молекула води має дипольний момент. Внаслідок цього, а також того, що кисень містить дві неподілені електронні пари, на ньому виникає від'ємний електричний заряд, на атомах водню – позитивний. Диполь у молекулі води утворюється за такою схемою:

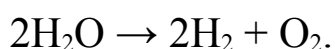


Фізичні властивості. Вода – це безбарвна прозора речовина без запаху та смаку. Температури, за яких вода змінює свій агрегатний стан, прийнято за сталі точки термометрів: $T_{пл} = 0^\circ C$, або $273 K$; $T_{кип} = 100^\circ C$, або $373 K$. Деякі фізичні властивості води є аномальними. Так, всупереч закономірності зростання

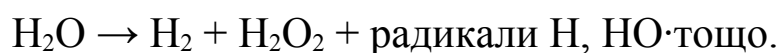
леткості водневих сполук від Te до S (у межах головної підгрупи шостої групи) вода має не найбільшу, а найменшу леткість. Ця аномалія пояснюється дією водневих зв'язків у рідкій воді. Аналогічні відхилення існують у NH₃ і HF. Спостерігаються аномалії густини – ρ льоду = 916,8 кг/м³; ρ води (0 °C) = 999,87 кг/м³; ρ води (4 °C) = 1000 кг/м³. Внаслідок цих аномалій водойми не промерзають до дна.

Вода здатна розчинювати багато речовин. З газів, як правило, добре розчиняються ті, що взаємодіють з водою (NH₃, CO₂, SO₂ тощо), з неорганічних речовин – електроліти (солі, кислоти, основи), з органічних – такі, у молекулах яких є полярні функціональні групи –OH, –NH₂; –COOH тощо (спирти, аміни, кислоти, вуглеводи).

Хімічні властивості. *Дисоціація.* Вода зазнає дисоціації: термічної, фотохімічної, радіолітичної, електролітичної. Термічна дисоціація відбувається за T > 1500 °C або під час пропускання електричного струму:



Фотохімічна дисоціація спричиняється дією ультрафіолетових променів (протікає за цим самим рівнянням), радіолітична – під впливом іонізуючого випромінювання (α-, β-, γ- променів, нейтронів) за схемою



Електролітична дисоціація відбувається в рідкому стані (спонтанно) за схемою:



Вода – дуже слабкий електроліт. В одному літрі води з 55 молей H₂O, що там містяться, дисоціює (при 22 °C) лише 10–7 моля:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-7}}{55} = 2 \cdot 10^{-16}$$

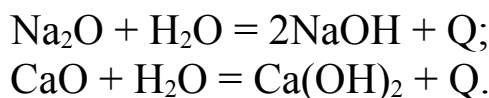
Іонний добуток води $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$. Вода – амфоліт, тому що у процесі дисоціації утворює іони H^+ та OH^- .

Гідратація та гідроліз. Вода має велику реакційну здатність за рахунок двох неподілених пар електронів на кисні та полярності її молекул. Під час розчинення у воді речовин одночасно відбуваються такі процеси: гідратація, електрична дисоціація та гідроліз.

Гідратація – перший процес, який починається після занурення будь-якої речовини у воду.

Гідратація – це приєднання молекул води або іонів розчиненої речовини з утворенням гідратів і часто виділенням теплоти.

Гідрати – продукти приєднання молекул води до молекул або іонів речовини. Навіть з інертними елементами вода утворює гідрати, стійкі за дуже низьких температур – $Ar \cdot 6H_2O$, $Xe \cdot 6H_2O$, $Kr \cdot 6H_2O$. Оксиди лужних і лужноземельних металів утворюють гідрати цих оксидів – гідрокси металів, які є лугами:

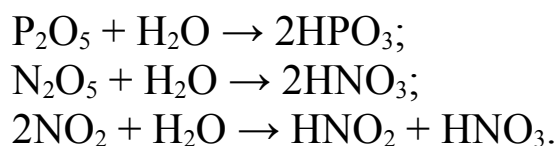


Остання реакція – гашення вапна (CaO – негашене вапно, $Ca(OH)_2$ – гашене) - широко використовується в будівництві та сільському господарстві.

Аміак NH_3 утворює гідроксид амонію $NH_3 \cdot H_2O$ або NH_4OH :

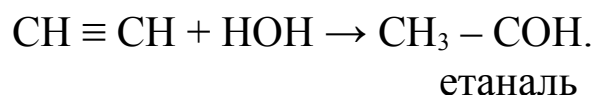
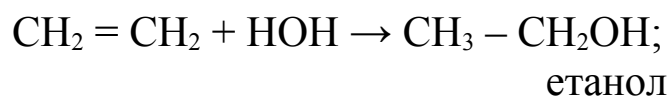


Майже всі кислотні оксиди утворюють гідрати цих оксидів – кисневмісні кислоти:



У реакції гідратації вступають також органічні речовини.

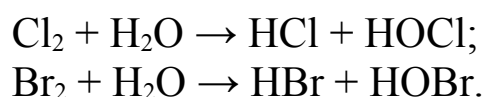
Так, з ненасичених вуглеводнів утворюються спирти або альдегіди:



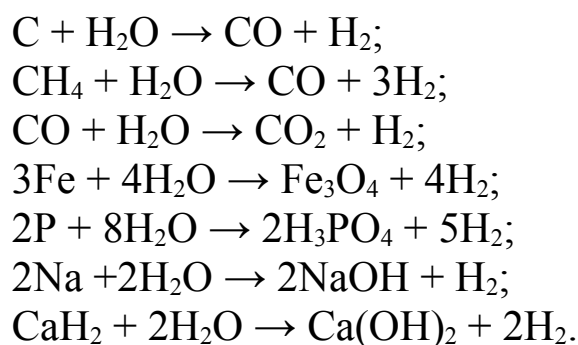
Поряд з процесами дисоціації та утворення гідратованих іонів і гідратів може відбуватися також гідроліз.

Гідроліз – це реакція обмінного розкладу речовин під час взаємодії з водою. Приклади гідролізу: гідроліз солей, складних ефірів, зокрема жирів, і полісахаридів (сахарози, крохмалю, целюлози).

До реакцій гідролізу належить також взаємодія галогенів з водою (крім фтору) за звичайних умов:



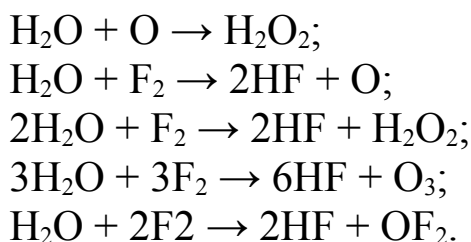
Окисні властивості. Вода проявляє слабкі окисні властивості за рахунок атома водню у вищому ступені окислення H^{+1} . За високих температур і наявності каталізаторів вода окислює вуглець, метан, оксид вуглецю (II), залізо, фосфор, за звичайних умов – лужні і лужноземельні метали, гідриди металів:



Перші чотири реакції використовуються в промисловості для одержання водню, перші дві – для одержання водяного газу.

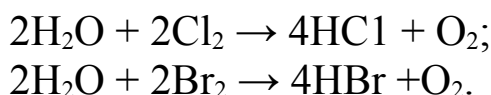
Відновні властивості. Вода виявляє слабкі відновні властивості за рахунок атома кисню в нижчому ступені

окислення O^{-2} . Під дією сильних окисників – атомарного кисню, фтору – вода окислюється:

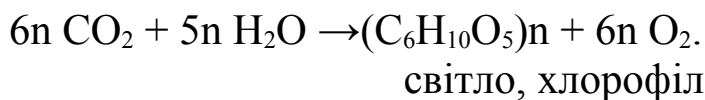


Речовини H_2O_2 , O , O_3 , OF_2 – продукти окислення води, які містять кисень у різних ступенях окислення (-1, 0, 0, +2).

За високих температур хлор і бром теж окислюють воду з утворенням кисню:



Участь у фотосинтезі. Вода бере участь у фотосинтезі:



Каталітичні властивості. Багато реакцій відбувається лише за наявності слідів води – взаємодія лужних металів з хлором, ланцюгова реакція водню з хлором тощо.

Використання. Життя не може існувати без води. Велика кількість води витрачається для задоволення потреб людини. Вона використовується як реагент, розчинник, охолоджувач, теплоносії у гідрометалургії, виробництві продуктів харчування, ліків тощо.

Наводимо витрати прісної води в усьому світі за рік на різні потреби, км³:

загальні витрати – 2500-3000 (100 %);
промисловість – 200-240 (8 %);
побутові потреби – 250-300 (10 %);
сільське господарство – 2050-2460 (82 %).

Очищення води. Внаслідок побутової, промислової та

сільськогосподарської діяльності людини річки, струмки, озера, моря та океани забруднюються твердими відходами, різними хімічними речовинами: добривами, пестицидами, синтетичними миючими засобами, целюлозою (відходами паперової промисловості), фенолами, важкими металами (свинцем, кадмієм, ртуттю), хлор- і фосфорорганічними сполуками, нафтою, кислотними дощами, радіоактивними відходами атомних електростанцій, пароплавів, мікробіологічними організмами (бактеріями) тощо.

За останні 20 років у водойми України надійшло 153 млрд м³ стічних вод, зокрема 32,6 млрд м³ (21 %) забруднених. З цими водами було скинуто 40 млн т шкідливих речовин. Дніпро посідає одне з перших місць серед річок України за ступенем забруднення водоскиду. Забруднення водойм становить велику небезпеку для існування життя на Землі. Їх охорона полягає насамперед в очищенні промислових, сільськогосподарських і побутових стоків.

Для очищення води використовують сукупність фізичних, хімічних або фізико-хімічних і біохімічних методів. Фізичні методи полягають у вилученні домішок без перетворень речовин. Наведемо приклади деяких.

Зрешечування. Це перша стадія водоочищення, що полягає у вилученні з води великих плаваючих предметів і сміття за допомогою решіток різного розміру.

Аерування. Метод полягає в насиченні води повітрям. Воду пропускають через водопадні каскади або занурюють у неї систему трубок, через які проганяють повітря. Внаслідок цього з води вилучаються гази – оксид вуглецю (IV), сірководень, леткі олії, нафта, а також окислюються іони заліза (II) і марганцю (II), утворюючи нерозчинні сполуки – гідроксид заліза (III) і оксид марганцю (IV).

Флокуляція. Метод полягає в обережному збовтуванні води з застосуванням спеціальних речовин – флокулянтів (кремнієвої кислоти, крохмалю), що викликає утворення великих частинок забруднюючих речовин, які швидше осаджуються на дно.

Відстоювання. Під час відстоювання одночасно відбуваються два процеси: флотація – спливання легких сполук (нафта, олія) і седиментація – осадження важчих за воду домішок. Речовини, що спливли, вилучають за допомогою спеціальних пристроїв – нафтопасток тощо. Для прискорення процесу відстоювання використовують центрифугування.

Фільтрування. Метод полягає у пропусканні води через шар піску – чистого або змішаного з меленим деревним вугіллям, антрацитової або мармурової кришки. Він використовується для вилучення дрібних нерозчинних часток – гідроксиду заліза (III), оксиду марганцю (IV).

Дистиляція. Це випаровування та конденсація води в спеціальних установках – дистиляторах. За допомогою такого способу одержують дистильовану воду, позбавлену солей. Він застосовується для перетворення морської води на прісну.

Виморожування. Метод полягає в заморожуванні 2/3 або 3/4 об'єму води. Внаслідок цього розчинні у воді домішки залишаються в рідкій фазі. Виморожування можна використовувати для очищення води в домашніх умовах (у морозильній камері побутового холодильника).

Екстракція. Метод застосовується для вилучення з води забруднюючих речовин (олій, мастил тощо) за допомогою органічних розчинників, які не змішуються з нею.

В основу хімічних або фізико-хімічних методів покладено хімічні перетворення. Наведемо приклади деяких з них.

Коагуляція. Метод полягає в об'єднанні колоїдних частинок у великі асоціати, які можна відділити седиментацією, за допомогою спеціальних речовин – коагулянтів, таких як сульфат алюмінію $Al_2(SO_4)_3$ і метаалюмінат натрію $NaAlO_2$.

Дезінфекція. Хлорування – це пропускання через воду хлору Cl_2 . Спосіб призводить до знешкодження мікроорганізмів, однак має недоліки.

Жорсткість води і методи її усунення

Вода широко використовується в техніці: у хімічних виробництвах як розчинник і реагент, для промивання різних речовин, для парових котлів, для охолодження різних агрегатів і т. д. З розвитком техніки витрата води швидко зростає, і проблема води для технічних цілей і для життя людини в багатьох країнах світу залишається поки невирішеною.

Істотний вплив на властивості води мають розчинені в ній домішки. Так, вода морів і океанів непридатна для поливу ґрунту, для пиття і для дуже багатьох технічних цілей, оскільки в ній міститься велика кількість солей. Прісна річкова і артезіанська вода теж містить різні домішки, але в значно менших кількостях. Ці домішки дуже необхідні для життя людини, тварин і рослин, але часто виявляються дуже шкідливими при застосуванні води в техніці. Так, наявність у воді солей марганцю навіть у малих дозах робить її непридатною у виробництві волокон, оскільки марганець окислюється киснем повітря і випадає у вигляді двоокису, фарбуючи волокна в бурий колір. Для парових котлів особливо шкідливими домішками є солі кальцію та магнію, а також кремнієва кислота. Ці домішки при високій температурі утворюють щільний осад на стінках котла. Накип погано проводить тепло, тому відбувається місцевий перегрів котла, що може призвести до вибуху. Ці самі речовини осідають на внутрішніх стінках труб у системах водяного охолодження, погіршують теплообмін і виводять систему з ладу.

Наявність солей кальцію і магнію у воді обумовлює її жорсткість. У природних умовах утворення гідрокарбонатів відбувається при взаємодії вугільної кислоти з вапняком і доломітом за реакціями:



Розрізняють тимчасову (переборну) і постійну жорсткість води. Тимчасову жорсткість, викликану наявністю гідрокарбонатів кальцію і магнію, можна усунути кип'ятінням:



При цьому утворюється осад – труднорозчинна сіль карбонат кальцію (або магнію), і вміст кальцію (або магнію) у воді знижується, тобто жорсткість води зменшується. Тимчасову жорсткість називають також карбонатною жорсткістю.

Наявність у воді сульфатів і хлоридів кальцію і магнію обумовлює постійну жорсткість води. Ці солі не виділяються в осад при кип'ятінні, і для їх усунення необхідно проводити спеціальне хімічне очищення води.

Розрізняють кальцієву жорсткість води, що обумовлюється наявністю кальцієвих солей, і магнієву жорсткість, пов'язану з наявністю магнієвих солей. Сумарна кальцієва і магнієва жорсткість називається загальною жорсткістю.

Жорсткість води в різних країнах висловлюють по-різному. В Україні на сьогодні жорсткість води виражають у міліграм еквіваленті на літр (мг-екв/л). Таким чином, 20,04 мг кальцію $[\text{Ca}^{2+}]$ обумовлюють 1 мг-екв/л кальцієвої жорсткості, 12,16 мг магнію $[\text{Mg}^{2+}]$ – 1 мг-екв/л магнієвої жорсткості. Загальну жорсткість води зазвичай визначають за формулою

$$\text{Заг.ж.} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16},$$

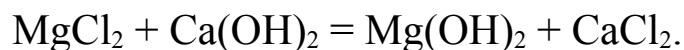
де $[\text{Ca}^{2+}]$ і $[\text{Mg}^{2+}]$ – вміст кальцію і магнію в 1 л води, в мг.

У наш час розроблено методи, що дозволяють визначати загальну жорсткість води без роздільного визначення жорсткості за кальцієм і магнієм; при цьому знаходять суму міліграм-еквівалентів кальцію і магнію в 1 л води.

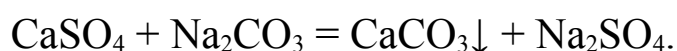
Жорсткість природної води залежить від джерела і пори року. Під час весняних паводків жорсткість води поверхневих басейнів зменшується, а в зимовий період зростає. Вода з жорсткістю менше 4 мг-екв/л характеризується як м'яка, від 4 до 8 мг-екв/л – як вода середньої жорсткості, від 8 до 12 мг-екв/л – як жорстка, а з жорсткістю понад 12 мг-екв/л – як дуже жорстка. Морська вода характеризується загальною жорсткістю понад 65 мг-екв/л.

Для пом'якшення води (для усунення жорсткості)

застосовують два методи: осадження та іонний обмін. Для осадження кальцію і магнію найбільш широко застосовують соду, вапно, фосфат натрію та ін. Вапно взаємодіє з солями магнію і осаджує магній і вигляді гідроксиду:

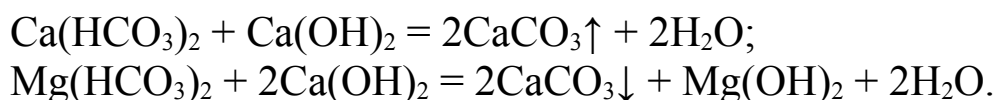


Сода взаємодіє з солями кальцію, утворюючи важкорозчинний карбонат кальцію:

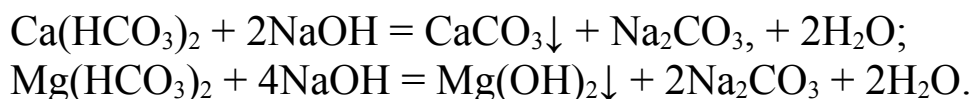


Для усунення тимчасової жорсткості методом осадження використовують вапняний, натронний і содовий методи.

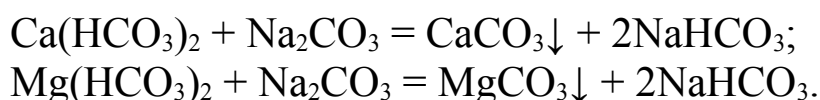
Вапняний метод:



Натронний метод:

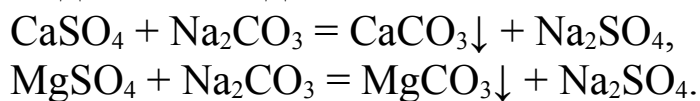


Содовий метод:

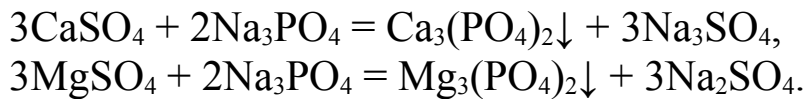


Для усунення постійної жорсткості використовують содовий і фосфатний методи.

Содовий метод:

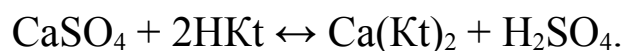


Фосфатний метод:

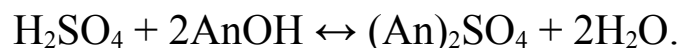


Останнім часом для очищення води стали широко застосовувати іоніти. Іонітами називаються неплавкі і нерозчинні (або малорозчинні) речовини, які обмежено набухають у воді і містять у своїй структурі функціональні групи кислотного та основного характеру, здатні обмінюватися на іони речовин, розчинених у воді. Частіше за все іоніти являють собою тверді високомолекулярні полікислоти і поліоснови або їхні солі. Залежно від характеру функціональних груп іоніти можуть обмінюватися катіонами або аніонами. Перші називаються катіонітами, другі – аніонітами. При пропусканні розчину солі через катіоніт в Н-формі виділяються водневі іони і поглинаються іони металу, а при пропусканні розчину солі через аніоніт в ОН-формі поглинаються аніони і в розчин переходять гідроксильні групи.

У разі застосування іонітного очищення води користуються також катіонітами в натрієвій формі. При пропусканні води через такі катіоніти кальції і магній обмінюються на натрій і вода від них звільняється. Застосовується також послідовне пропускання води через катіоніт в Н-формі (НКт), а потім через аніоніт в ОН-формі (АнОН). При проходженні води через катіоніт в Н-формі іони кальцію і магнію обмінюються на іони водню, і вода стає кислою:



Таку воду не можна застосовувати для технічних цілей, оскільки вона буде розчиняти труби, руйнувати арматуру і т. д. Тому далі цю воду пропускають через аніоніт в ОН-формі:



Після такого послідовного очищення отримують знесолену практично нейтральну воду, яку широко застосовують у техніці. При іонітному очищенні видаляються також всі інші солі, що робить воду ще більш придатною для різних цілей.

Вода випаровується при будь-якій температурі.

Перетворення води в пару супроводжується поглинанням великої кількості теплоти. Так, щоб перетворити один моль води при температурі 100 °С на пару тієї самої температури потрібно витратити 28,1 кДж. При оборотному перетворенні пари в рідину виділяється така сама кількість теплоти.

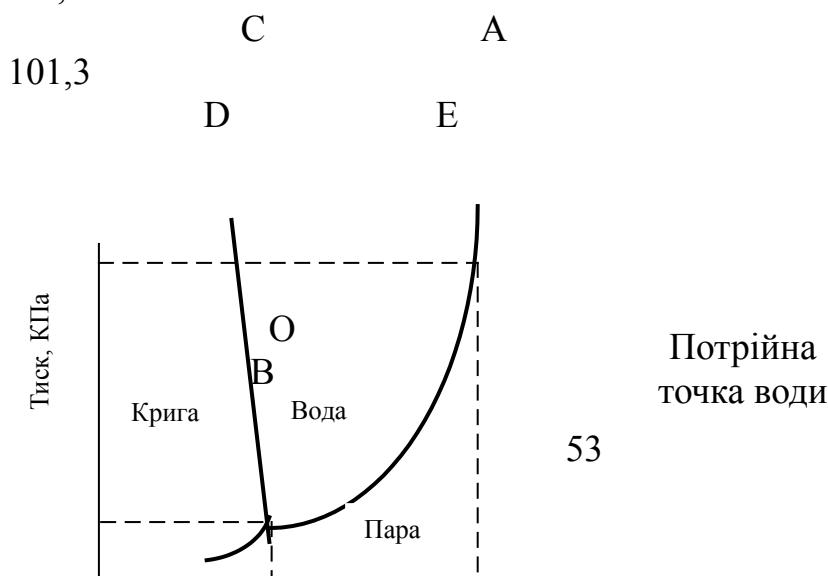
При замерзанні води на кожен моль витрачається 5,964 кДж теплоти. Така ж кількість теплоти поглинається на кожен моль при розтаванні льоду.

Перехід води в лід супроводжується значним збільшенням об'єму, внаслідок чого густина льоду зменшується і складає 0,92 г/см³, тобто лід легший від води, тому і не тоне, а плаває на поверхні водоймищ. З підвищенням тиску температура замерзання спочатку знижується, а потім, після 202,63 МПа, починає підвищуватись і доходить до нуля. Дослідження показали, що під тиском вище 202,63 МПа, крім звичайного льоду, можуть утворитись ще 4 різні форми льоду з густиною більше 1 г/см³.

Лід, як і вода, може випаровуватись. У замкнутому просторі випаровування льоду продовжується до того часу, доки тиск утворювальної пари не досягне деякої певної (при даній температурі) величини. Тиск пари льоду при 0,01 °С такий самий, як і тиск водяної пари при 0,01 °С, тобто дорівнює 45 Па. Зі зниженням температури тиск пари льоду швидко зменшується: при мінус 20 °С він дорівнює 7,84 Па, а при мінус 50 °С складає 2,94 Па. Тому випаровування льоду йде повільніше, ніж випаровування рідкої води.

Характерною рисою води є те, що вона одночасно може існувати в усіх трьох фазах. Це наочно можна уявити, склавши так звану діаграму стану води (див. рисунок 7.1).

Тиск, кПа



0,01 100 Температура, °C
Рисунок 7.1

На цій діаграмі лінія ОА є кривою тиску пари води, а лінія ОВ – кривою тиску пари льоду. Точки кривої ОА показують, при якій температурі і при якому тиску можуть одночасно існувати в рівновазі вода і пара. Точки кривої ОВ визначають умови рівноваги між льодом і паром. Обидві ці криві перетинаються у точці О, яка показує температуру і тиск, при яких можуть знаходитись у рівновазі три фази. Тому точка О називається потрійною точкою стану води. Їй відповідають тиск 4,6 мм рт. ст. і температура 0,01 °C. Крива ОС показує вплив тиску на точку плавлення льоду. Кожній точці відповідає відповідний тиск і відповідна температура, при яких лід і вода знаходяться в динамічній рівновазі. Всі три криві ОА, ОВ і ОС поділяють всю площу діаграми на три зони, із яких кожна відповідає стійкості тільки одному з трьох агрегатних станів води. При температурах і тиску, що відповідають певним точкам, які лежать у зоні ОСА, вода може існувати тільки в рідкому стані, у зоні ОВА – тільки в пароподібному, у зоні ВОС – у твердому стані (крига).

Вода є універсальним розчинником. Розчинення відбувається відповідно до закону дифузії. Швидкість переходу розчиненої речовини в розчинник збільшується при підвищенні ступеня дисперсності, температури (для твердих і рідких речовин), тиску (для газів). Процес розчинення є не тільки механічним процесом, він супроводжується також зміною об'єму і теплового ефекту. Це свідчить про те, що при розчиненні відбувається хімічна взаємодія між розчинником і розчиненою речовиною. На основі експериментальних даних Д.І. Менделєєв розробив гідратну теорію, за якою процес розчинення є сукупністю фізичних і хімічних процесів. При розчиненні руйнуються хімічні зв'язки в речовині, яка розчиняється (перший процес), що пов'язано з витратами енергії ($\Delta H_1 > 0$).

Наступний (другий) процес, пов'язаний із взаємодією між частинками розчиненої речовини й розчинником (сольватація) при якому утворюються нові хімічні зв'язки, що супроводжується виділенням енергії ($\Delta H_2 < 0$).

Якщо при розчиненні речовин теплота поглинається (ендотермічний процес), то тепловий ефект першого процесу більший, ніж тепловий ефект другого, а при екзотермічному процесі розчинення – навпаки.

Зв'язок між молекулами води та іонами буває настільки міцним, що вони викристалізуються разом, утворюючи кристалогідрати. Тому солі у вигляді кристалогідратів мають забарвлення, зумовлене наявністю іонів, що зв'язані з молекулами води.

8 РОЗЧИНИ, ЇХНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СПОСОБИ ОТРИМАННЯ

Розчини – це гомогенні, термодинамічно стійкі системи, які складаються з розчинника, розчиненої речовини і продуктів їхньої взаємодії, які називаються гідратами, якщо розчинником виступає вода. Гомогенні – це означає однорідні: розчини, які не мають механічних домішок, прозорі на вигляд. Термодинамічна стійкість оцінюється нагріванням розчину: під час нагрівання не спостерігаються будь-які зміни в системі. Якщо розчин закупорити і залишити на довгий час, то з часом ніяких змін не відбувається.

Поняття «розчинник» і «розчинена речовина» умовні. Все залежить від співвідношень речовин у системі. Якщо розглядати спиртовий розчин, то спирт і вода міняються ролями. Коли маємо 40-відсотковий розчин спирту у воді, то міркування такі: обидві сполуки, спирт і вода, у стандартних умовах – рідини. Та речовина в розчині, якої є більше за масою, виступає розчинником, а якої менше – розчиненою речовиною. У 40-

відсотковому розчині води більше, ніж спирту, тому вода виступає розчинником, а спирт розчиненою речовиною. Якщо взяти, наприклад, 60-відсотковий розчин спирту у воді, то тут більше буде спирту, тому він буде розчинником, а розчиненою речовиною – вода. До речі, ці дві хімічні сполуки називають асоціативними сполуками, тобто такими, які взаємно розчиняються одна з однією у необмежених кількостях.

Другий приклад – повітря. Чисте повітря - це також дисперсна система або газоподібний розчин. Азоту в повітрі більше, ніж кисню; тому азот можна розглядати як розчинник, а кисень і інертні гази – розчиненими сполуками. Є і тверді розчини, наприклад сплав золота з міддю, який іде на виготовлення дорогоцінних речей. Наприклад, 583-тя проба золота означає, що на кожні 1000 г сплаву припадає 583 г золота, а решта – мідь. Золота в сплаві більше; тому воно виступає розчинником.

Під концентрацією розчину розуміють масу або об'єм розчиненої речовини, що міститься в певній масі або об'ємі розчину.

Розчинність речовини виражають за допомогою коефіцієнта розчинності, який відповідає кількості грамів речовини, яку можна розчинити в 1 л води при даній температурі.

Розрізняють масову й об'ємну концентрацію.

Масова концентрація вказує кількість грамів речовини, що міститься в певній масі розчину, і виражається як масова частка розчиненої речовини.

Під масовою часткою розуміють співвідношення маси розчиненої речовини $m_{реч.}$ і розчину m_p :

$$w = \frac{m_{реч.}}{m_p}.$$

Якщо частка маси виражається у відсотках, то співвідношення множиться на 100 %:

$$w = \frac{m_{реч.}}{m_p} \cdot 100\%.$$

Приклад 1. Визначити масову частку хлориду натрію в

розчині, що утворюється при розчиненні 20 г NaCl у 180 г води.

Визначаємо масу розчину і підставляємо це значення у формулу:

$$w = \frac{20\text{г}}{(180\text{г} + 20\text{г})} = 0,1, \text{ або } 10\%.$$

Під молярністю розчину розуміють кількість молів розчиненої речовини, що міститься в 1000 г розчину. Наприклад, якщо в 1000 г розчину 2 молі сірчаної кислоти, то розчин буде двомольним.

Молярна концентрація – це відношення кількості речовини, що міститься в розчині, до об'єму розчину.

Молярну концентрацію обчислюють за формулою

$$C_m = \frac{\vartheta}{V},$$

де ϑ – кількість молів розчиненої речовини;

V – об'єм розчину.

Приклад 2. Визначити молярну концентрацію розчину їдкого натру, якщо в 200 мл розчину міститься 0,5 моля NaOH.

$$C_m = \frac{0,5 \text{ моль}}{0,2 \text{ л}} = 2,5 \text{ моль / л.}$$

Молярна концентрація еквівалента – це відношення кількості речовини еквівалента, що міститься в розчині, до об'єму цього розчину. Розраховують за формулою

$$C_{\text{екв.}} = \frac{\vartheta_{\text{екв.}}}{V},$$

де $\vartheta_{\text{екв.}}$ – кількість молів еквівалента;

V – об'єм розчину, л.

Під еквівалентом речовини розуміють таку її кількість, яка взаємодіє з однією масовою частиною водню або заміщує її при хімічних реакціях.

Для визначення молярної маси еквівалента основи молярну масу основи ділять на кількість гідроксильних груп. Наприклад:

$$M_{\text{екв.}} Al(OH)_3 = \frac{M_{Al(OH)_3}}{3} = \frac{78 \text{ г/моль}}{3} = 26 \text{ г/моль.}$$

Для визначення молярної маси еквівалента кислоти молярну масу її розподіляють на кількість атомів водню. Наприклад:

$$M_{\text{екв.}} H_2SO_4 = \frac{98 \text{ г/моль}}{2} = 49 \text{ г/моль.}$$

Молярна маса еквівалента солі дорівнює відношенню молярної маси солі до добутку валентності металу на кількість його атомів. Наприклад:

$$M_{\text{екв.}} Al_2(SO_4)_3 = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57 \text{ г/моль.}$$

Приклад 3. Визначити молярну концентрацію еквівалента розчину сульфату міді (II), що утворився при розчиненні 20 г $CuSO_4$ у 500 мл розчинника.

Визначаємо молярну масу еквівалента $CuSO_4$:

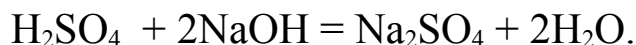
$$M_{\text{екв.}} CuSO_4 = \frac{160 \text{ г/моль}}{2} = 80 \text{ г/моль};$$

$$C_{\text{екв.}} = \frac{\vartheta}{V};$$

$$\vartheta_{\text{екв.}} = \frac{m_{\text{реч.}}}{M_{\text{екв. реч.}}};$$

$$C_{\text{екв.}} = \frac{m_{\text{реч.}}}{M_{\text{екв. реч.}}} = \frac{20 \text{ г}}{80 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л}} = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Використання молярної концентрації еквівалента спрощує розрахунки. Речовини взаємодіють між собою в кількостях, що дорівнюють їхнім еквівалентам. Це означає, що один еквівалент кислоти взаємодіє з одним еквівалентом лугу під час реакції нейтралізації, утворюючи при цьому один еквівалент солі й один еквівалент води:



Знаючи молярну концентрацію еквівалента й еквівалент розчиненої речовини, легко визначити масу речовини, що міститься в 1 мл розчину. Для цього необхідно масу розчиненої речовини поділити на 1000. Ця величина називається титром (Т):

$$m = C_{\text{екв.}} \cdot M_{\text{екв.}} ;$$

$$T = \frac{C_{\text{екв.}} \cdot M_{\text{екв.}}}{1000} .$$

Приклад 4. Обчислити титр розчину NaOH з молярною концентрацією еквівалента 2 моль/л:

$$\text{Секв.} = 2 \text{ моль/л}; \quad M_{\text{екв.}(\text{NaOH})} = M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ г/моль};$$

$$T = \frac{40 \text{ г/моль} \cdot 2 \text{ моль/л}}{1000} = 0,08 \text{ г/мл.}$$

Розчин з відомим титром називається титрованим. Для приготування титрованого розчину необхідно взяти точну наважку речовини, розчинити її в мірній колбі у воді і долити воду до потрібного об'єму.

Користуючись титрованим розчином лугу, можна визначити молярну концентрацію еквівалента. Оскільки розчин з однаковою молярною концентрацією еквівалента містить однакові кількості еквівалентів, то ці розчини реагують між собою в об'ємному співвідношенні 1:1. При різних концентраціях речовини реагують між собою в об'ємах, обернено пропорційних їхнім концентраціям:

$$\frac{C_{\text{екв.к}}}{C_{\text{екв.л}}} = \frac{V_{\text{л}}}{V_{\text{к}}},$$

де $C_{\text{екв.к}}$ і $C_{\text{екв.л}}$ – відповідно молярні концентрації еквівалентів кислоти і лугу;

$V_{\text{л}}$ і $V_{\text{к}}$ – відповідно об'єми лугу та кислоти.

Метод титрування широко використовується в аналітичній, біологічній хімії при проведенні біохімічних аналізів.

Для розчинів характерні явища осмосу і дифузії. Під дифузією розуміють самочинне перенесення речовини з розчину з більшою концентрацією в розчин із меншою концентрацією.

Якщо на межі поділу розчин – розчинник встановити напівпроникну перетинку, то крізь неї дифундуватиме тільки розчинник.

Однобічна дифузія називається осмосом. Внаслідок осмосу збільшується об'єм розчину. При цьому створюється додатковий тиск, який називається осмотичним. Осмотичний тиск залежить від концентрації розчину і температури.

Я.Х. Вант–Гофф встановив математичну залежність між тиском, концентрацією і температурою розчину:

$$p = C_mRT,$$

де p – осмотичний тиск;

C_m – молярна концентрація;

R –універсальна газова стала (8,3151 Дж/моль К);

T –абсолютна температура.

Поєднання цього рівняння з рівнянням стану ідеальних газів Клайперона-Менделєєва призвело до відкриття закону Вант-Гоффа: осмотичний тиск розбавленого розчину дорівнює такому тиску, який створювала б розчинена речовина, якби вона перебувала у вигляді газу, і при такій самій температурі займала такий самий об'єм, як і розчин.

Виходячи з цього закону ми можемо визначити тиск, об'єм, масу розчиненої речовини, температуру розчину, оскільки

$$C_m = \frac{\vartheta}{V}; \quad \vartheta = \frac{m}{M}.$$

Підставивши ці значення в рівняння Вант-Гоффа, отримаємо такий вираз:

$$p = \frac{mRT}{MV},$$

де p – осмотичний тиск розчину;

m – маса розчиненої речовини;
 M – молекулярна маса розчиненої речовини;
 V – об'єм розчину.

Осмо́с має велике значення в життєдіяльності людини, тварин і рослин. Надходження води і поживних речовин з ґрунту в рослини, пружність рослинних і тваринних клітин, рух крові по кровоносних судинах – все це вияв осмосу.

У концентрованих розчинах вода дифундує з клітин у розчин, клітини при цьому втрачають воду, а також і пружність, рослини при цьому в'януть, тваринні організми вимирають, порушуються біохімічні процеси. Це явище називається плазмолізом.

Осмотичний тиск крові та лімфи людини становить близько 0,8 МПа.

Теорія електролітичної дисоціації

У 1867 р. С. Арреніус висунув гіпотезу, що при розчиненні у воді молекули речовини розпадаються на позитивно (катіони) і негативно (аніони) заряджені частинки. Ця гіпотеза лягла в основу теорії електролітичної дисоціації.

Із сучасної точки зору суть теорії електролітичної дисоціації полягає в тому, що:

- 1) при розчиненні в полярних розчинниках (і деяких неполярних) електроліти частково або повністю розпадаються на іони;
- 2) дисоціації піддаються речовини з іонним і полярним ковалентним зв'язками.

Якщо розчиняється речовина з іонним типом зв'язку, то полярні молекули води орієнтуються навколо цих іонів. Завдяки силам взаємодії, що виникають між іонами і молекулами води, зв'язки між іонами розчиненої речовини розриваються і в розчині з'являються гідратовані іони.

При розчиненні речовин з ковалентним полярним типом

зв'язку виникають сили взаємодії між полярними молекулами розчиненої речовини і розчинника, внаслідок чого послабляються зв'язки в полярній молекулі, що зумовлює утворення іонів. На цей процес впливає діелектрична стала розчинника ϵ . Чим вона вища, тим легше послаблюється зв'язок між іонами.

Електрична дисоціація здебільшого є оборотним процесом. Взаємодія між молекулами або іонами розчиненої речовини і молекулами розчинника називається сольватацією. Вона може складатись з декількох процесів: молекулярна дисоціація, утворення сольватів (продуктів сольватації), іонізація й електролітична дисоціація. Молекулярна дисоціація має місце, коли розчинювана речовина існує у вигляді асоціатів, які при розчиненні розпадаються на окремі молекули.

Однією з характерних ознак процесу дисоціації при великому розбавленні є ступінь дисоціації α . Ступінь дисоціації показує, скільки молекул із загальної їхньої кількості розщепилося на іони:

$$\alpha = \frac{n}{N},$$

де n – кількість молекул, що розщепились;

N – загальна кількість молекул.

Величина ступеня дисоціації залежить від концентрації розчиненої речовини і температури. Тому кількісною характеристикою електролізу вважають константу електролітичної дисоціації K , яка залежить від температури і природи розчиненої речовини.

Константа дисоціації – це відношення добутку концентрацій іонів у розчині до концентрації недисоційованих молекул.

В. Оствальд встановив залежність між константою K , ступенем дисоціації і молярною концентрацією розчину:

$$K = \frac{C_m}{1 - \alpha} \alpha^2.$$

Для дуже слабких електролітів знаменник є малою величиною, якою можна знехтувати.

Тому закон Оствальд для таких розчинів можна записати так:

$$K = C_m \alpha^2,$$

звідки

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_m}}.$$

За значенням константи дисоціації електроліти поділяють на сильні й слабкі. Але такий поділ умовний, оскільки чіткої межі між ними не існує. Такий поділ відображає стан речовин, а не природу сполук. Залежно від різних факторів речовина може виявляти властивості як слабого, так і сильного електроліту.

У розчинах слабких електролітів процес дисоціації проходить тільки частково і в розчинах встановлюється динамічна рівновага між недисоційованими молекулами та іонами. Для таких розчинів застосований закон діючих мас.

Так, для оцтової кислоти, яка дисоціює за схемою



константа рівноваги дорівнює константі дисоціації

$$K_p = K_o = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Константу рівноваги процесу дисоціації називають також константою дисоціації. Вона залежить від природи розчинюваної речовини і розчинника, від температури, але не залежить від концентрації розчину. З підвищенням температури константа дисоціації, як правило, зменшується.

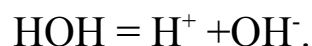
За принципом Ле-Шательє, така температурна залежність вказує на екзотермічність процесу дисоціації.

Константа дисоціації є важливою характеристикою слабких електролітів, оскільки характеризує міцність їхніх молекул у даному розчині.

9 ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Наявність іонів водню відіграє суттєву роль у багатьох хімічних і біологічних процесах. Активність багатьох ферментів біологічних каталізаторів залежить від вмісту іонів водню. Наприклад, пепсин шлункового соку діє в сильноокислому середовищі, каталаза крові – у нейтральному. Так, при порушеннях концентрації водневих іонів виникають різні захворювання, оскільки припиняється дія ферментів. Біохімічні процеси, які супроводжують виробництво багатьох продуктів харчування (хліб, чай, сир тощо), відбуваються при певній реакції середовища. Тому визначення концентрації водневих іонів відіграє велику роль у багатьох галузях хімії, біології, ферментології, сільського господарства.

Прикладом речовини, у якій кількість іонів водню H^+ дорівнює кількості гідроксильних груп OH^- , є вода. Оскільки вода слабкий електроліт, вона частково дисоціює на іони:



Завдяки здатності атома кисню за рахунок неподіленої пари електронів утворювати донорно-акцепторний зв'язок, іон водню у воді існує у вигляді іона гідроксонію H_3O^+ .

Константа дисоціації води, за законом діючих мас, дорівнює:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}.$$

З цього рівняння знайдемо іонний добуток води:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K[H_2O],$$

де $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$ при $25^\circ C$.

Концентрація недисоційованих молекул води визначається

за співвідношенням

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ моль / л,}$$

оскільки вода перебуває практично в недисоційованому стані.

Підставивши відомі величини у формулу іонного добутку води, отримаємо:

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

Оскільки концентрація іонів водню у воді дорівнює концентрації гідроксильних груп OH^- , то з іонного добутку води визначаємо концентрацію іонів водню у воді:

$$\begin{aligned} [H^+] \cdot [OH^-] &= 10^{-14}; \\ [H^+]^2 &= 10^{-14}; \\ [H^+] &= \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}. \end{aligned}$$

У кислому і лужному середовищі концентрації іонів водню і гідроксильних груп будуть змінюватись, але спряжено, оскільки іонний добуток величина стала. Отже, якщо концентрація іонів водню дорівнює 10^{-7} , то й концентрація гідроксильних груп 10^{-7} . У кислому середовищі концентрація іонів водню більша, а в лужному – відповідно менша. Наприклад, концентрація іонів водню дорівнює 10^{-2} . Тоді концентрація гідроксильних груп повинна бути 10^{-12} .

Концентрація іонів водню виражається дуже малими величинами, тому на практиці зручніше користуватися водневим показником рН, який зв'язаний з концентрацією іонів водню такою залежністю:

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

Підставивши в це рівняння значення концентрації іонів водню у воді, отримаємо для неї рН = 7:

$$pH = - \lg 10^{-7} = - [- 7 \lg 10] = 7,$$

тобто в нейтральному середовищі $pH = 7$. Значення концентрації іонів водню більше 10^{-7} відповідає кислому середовищу, менше 10^{-7} – лужному. Так, при концентрації іонів водню 10^{-3} pH середовища дорівнює 3, тобто середовище кисле. Якщо концентрація іонів водню дорівнюватиме 10^{-10} , то $pH = 10$, тобто середовище лужне.

Отже, значення pH від 1 до 7 відповідає кислому середовищу, $pH = 7$ – нейтральному і від 7 до 14 – лужному.

Існують спеціальні методи визначення pH : колориметричний та електрометричний.

Колориметричний метод ґрунтується на зміні забарвлення індикаторів залежно від концентрації в розчині іонів водню і гідроксид-іонів. Забарвлення індикаторів змінюється під впливом іонів водню або гідроксид-іонів, при цьому змінюється співвідношення між дисоційованою і молекулярною формами індикатора, що впливає на його забарвлення.

Найпоширенішими індикаторами є лакмус, фенолфталеїн, метилоранж. Їх використовують для якісного визначення реакції середовища. Для напівкількісного аналізу використовують універсальний індикатор. Це суміш індикаторів, яка випускається у вигляді розчину або фільтрувального паперу, просоченого цією сумішшю. Такий папір змочують розчином, що досліджується, і порівнюють його забарвлення з еталонною шкалою. Кожному кольору шкали відповідає певне значення pH , яке виражається цілим числом.

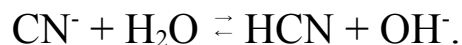
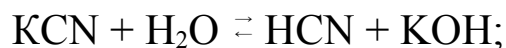
Для точного визначення pH розчинів використовують спеціальні прилади – pH -метри.

Солі при розчиненні у воді здатні змінювати pH розчину. Це пов'язано з тим, що при розчиненні іони солі вступають у взаємодію з полярними молекулами води, відбувається гідратація іонів. Іони сильних основ і кислот утворюють з водою сильні гідрати і при цьому не спостерігається дисоціації води. Іони слабких основ і кислот здатні розщеплювати молекули води, при цьому катіони взаємодіють з гідроксид-іонами, а аніони – з катіонами водню.

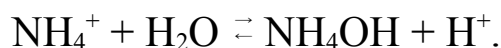
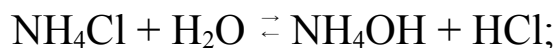
Процес взаємодії солі з водою, при якому змінюється pH середовища, називається гідролізом.

Гідроліз може відбуватися ступінчасто. Внаслідок послідовного зменшення зарядів іонів гідроліз найлегше відбувається за першим ступенем.

Якщо сіль утворена сильною основою і слабкою кислотою, то при гідролізі утворюється кисла сіль і основа. Реакція середовища лужна:

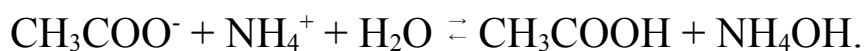
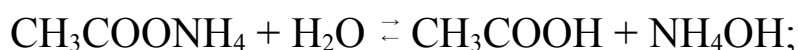


Якщо сіль утворена сильною кислотою і слабкою основою, то при гідролізі утворюється основна сіль і кислота. Реакція середовища кисла:



Якщо сіль утворена слабкою кислотою і слабкою основою, то гідроліз відбувається до кінця, утворюється слабка кислота і слабка основа. Реакція середовища слабкокисла або слабколужна (залежно від сили кислоти й основи).

Гідроліз відбувається за катіоном і аніоном:



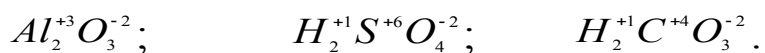
Якщо сіль утворена сильною кислотою і сильною основою, то гідроліз не відбувається. Реакція середовища нейтральна. Прикладом таких солей є NaCl, Na₂SO₄, KNO₃, KCl тощо.

10 ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Окислювально-відновними називаються реакції, які супроводжуються зміною ступеня окислення елементів.

Під ступенем окислення розуміють умовний заряд, який виникає внаслідок зміщення електронних пар у бік більш електронегативного елемента. У сполуках, які складаються з атомів одного елемента, ступені окислення дорівнюють нулю. Ступінь окислення елементів у сполуках, що складаються з різних атомів, визначають за правилом: сума ступенів окислення всіх атомів, що є в сполуці, повинна дорівнювати нулю.

При цьому потрібно враховувати, що ступінь окислення водню дорівнює + 1, а кисню – -2:



Ступінь окислення атомів вуглецю в органічних сполуках визначається за таким самим принципом, тільки за основу береться положення, що сума ступенів окислення кожного атома вуглецю та сполучених з ним груп повинна дорівнювати нулю.

При зміні ступеня окислення одночасно відбуваються два процеси: окислення і відновлення. Окисленням називається процес віддачі електронів. Атоми, молекули або іони, що віддають електрони, називаються відновниками, а самі при цьому окислюються. Відновленням називається процес приєднання електронів. Атоми, молекули або іони, які приєднують електрони, називаються окисниками, а самі при цьому відновлюються.

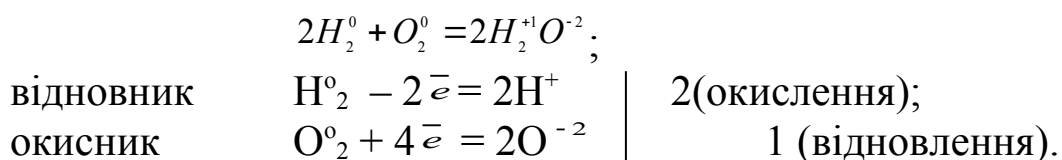
Окислювально-відновні реакції можна поділити на три види: реакції міжмолекулярного окислення-відновлення; реакції внутрішньомолекулярного окислення-відновлення; реакції самоокислення-самовідновлення.

При складанні рівнянь окислювально-відновних реакцій необхідно визначити окисник, відновник, записати схему електронного або електронно-іонного балансу (якщо реакція йде у водному розчині) і порівняти коефіцієнти. Засновниками електронно-іонної теорії окислювально-відновних реакцій є М.В. Писаревський, Я.І. Михайленко, М.О. Шилов, О.М. Берхенгейм.

1 Реакції міжмолекулярного окислення-відновлення

При цих реакціях окисник і відновник є різними речовинами й обмін електронами відбувається між елементами або іонами, що містяться в різних сполуках. Таких реакцій переважна більшість.

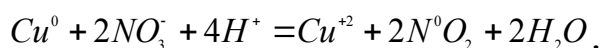
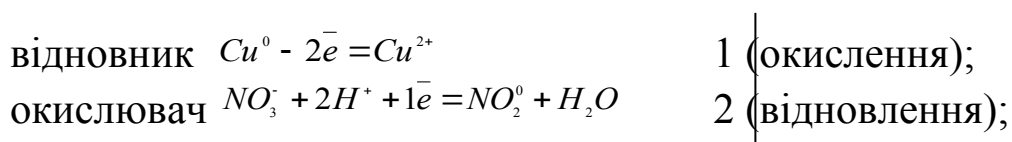
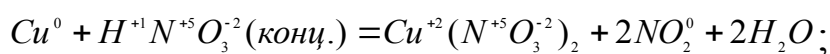
Якщо реакції відбуваються між елементами не в розчинах, то для них окислювально-відновний процес зображується у вигляді рівнянь електронного балансу.



При цьому зліва записуються окисник і відновник, справа – продукти реакції. За зміною ступенів окислення елемента визначають кількість електронів, що брали участь у даному процесі.

При цьому слід врахувати, що кількість електронів, що віддаються, повинна дорівнювати кількості електронів, що приєднуються. Їхні кількості зрівнюються домноженням першого і другого рівнянь на число, яке є спільним множником для обох рівнянь. Одержані числа записують у рівняння реакцій як коефіцієнти.

Якщо реакції відбуваються в розчинах, то обмін електронів між іонами відбувається за участю води. Окислювально-відновні процеси в такому разі зображують у вигляді рівнянь електронно-іонного балансу, враховуючи дію іонів H^+ , OH^- і молекул води:



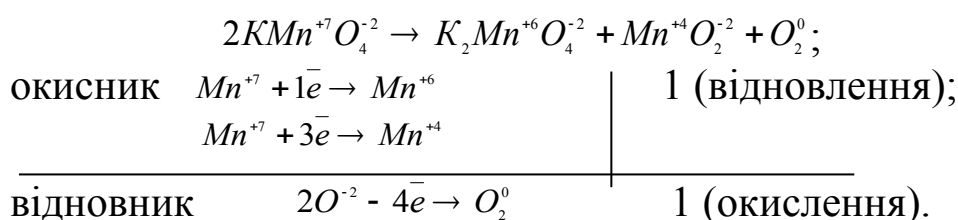
Останнє рівняння показує, що в окислювально-відновному процесі беруть участь: один атом міді, два іони NO_3^- і чотири іони H^+ . При цьому утворюється: один іон Cu^{2+} , дві молекули NO_2 і дві молекули H_2O . Кількість електронів, що беруть участь

в даному процесі, дорівнює двом. Реакція відбувається в кислому середовищі (за участю іонів водню).

Для органічних сполук записується в основному електронний баланс, оскільки це сполуки з ковалентним типом зв'язку.

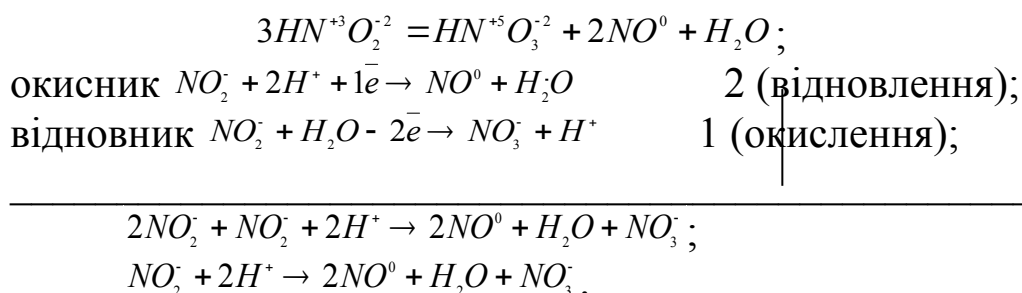
2 Реакції внутрішньомолекулярного окислення-відновлення

Це реакції, у яких окисник і відновник містяться в одній сполуці. При таких реакціях обмін електронами відбувається всередині самої молекули:

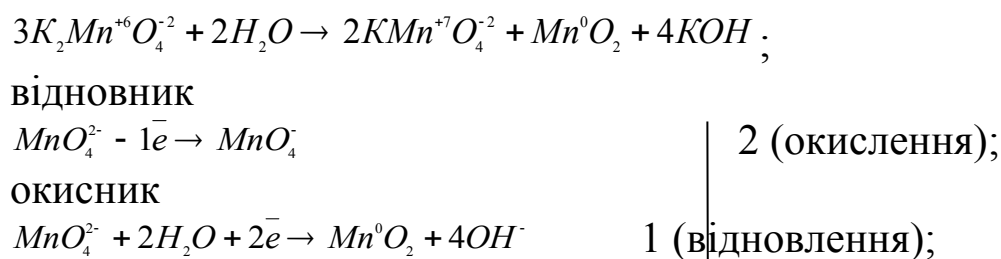


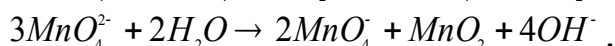
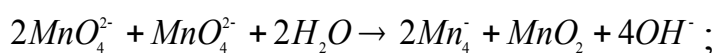
3 Реакції самоокислення-самовідновлення

Цей тип самоокислення-самовідновлення називають ще й реакціями диспропорціонування. У них і окислювачем, і відновником є атоми одного й того ж самого елемента, ступінь окислення якого проміжний:



Оскільки реакція йде в кислому середовищі за наявності води, то іони водню і молекули води беруть участь у процесі. Іон NO_2^- виступає і окисником, і відновником:



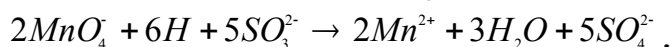
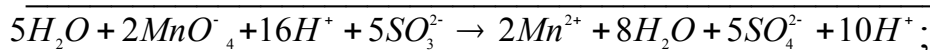
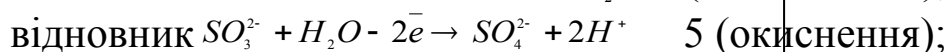
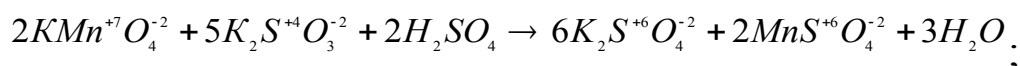


Іон MnO_4^{2-} виступає і окисник, і відновником.

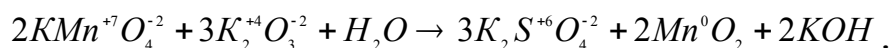
На перебіг окислювально-відновного процесу суттєво впливає реакція середовища. Кислоти і луги використовуються в таких випадках для отримання солей і води.

Розглянемо, наприклад, дію перманганату калію та сульфіту натрію в кислому, лужному й нейтральному середовищах.

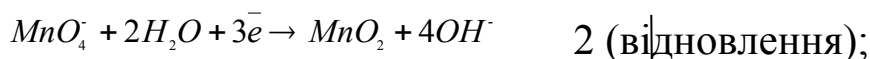
1 Кисле середовище



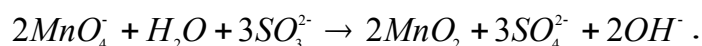
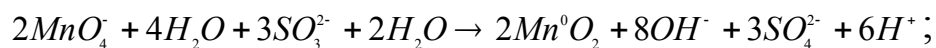
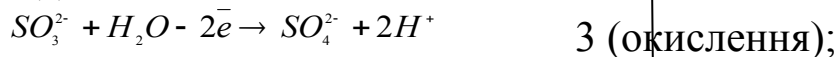
2 Нейтральне середовище



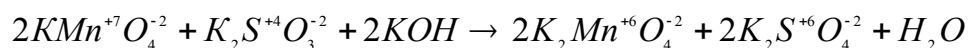
ОКИСНИК



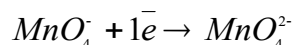
ВІДНОВНИК



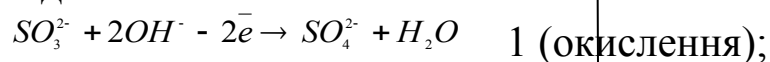
3 Лужне середовище



ОКИСНИК

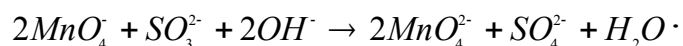


ВІДНОВНИК



2 (відновлення);

1 (окислення);



Отже, напрямок процесу окислення-відновлення залежить від того, які іони переважають у середовищі.

11 ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ

Гальванічні елементи

Гальванічний елемент – це пристрій, що складається з двох електродів, у якому енергія хімічних реакцій перетворюється на електричну, тобто є джерело постійного електричного струму.

Розглянемо один приклад гальванічного елемента, що складається зі стандартних цинкового і нікелевого електродів (цинкова і нікелева пластини занурені в 1 М розчині ZnSO₄ і NiSO₄ відповідно). Схему елемента можна записати так:



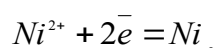
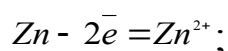
Значення стандартних електродних потенціалів цинку і нікелю:

$$E^0(Zn^{2+} / Zn) = - 0,76 \text{ В};$$

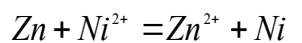
$$E^0(Ni^{2+} / Ni) = - 0,25 \text{ В}.$$

Значення E^0 свідчать про те, що цинк легше, ніж нікель, віддає електрони, тобто окислюється.

При замиканні електрохімічного кола почнуть відбуватися такі процеси: на електроді з більш негативним потенціалом (цинковим) – окислення металу; на електроді з більш позитивним потенціалом (нікелевому) – відновлення іонів металу, тобто



Сумарну реакцію в цьому гальванічному елементі скорочено можна записати так:



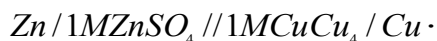
При окисленні цинку іони цинку переходять у розчин, а електрони залишаються в металі. По провіднику, що з'єднує метали, ці електрони переходять на нікель і витрачаються в реакції відновлення іонів нікелю. Такі процеси відбуваються доти, доки увесь цинк не розчиниться або не використаються частинки, що можуть відновлюватися на нікелі. Отже, під час роботи гальванічного елемента на металічному провіднику, що з'єднує два електроди, відбувається спрямоване переміщення електронів, тобто проходить електричний струм.

Основною характеристикою гальванічного елемента є його електрорушійна сила – різниця електродних потенціалів у початковий момент роботи елемента (від більш позитивного електродного потенціалу віднімають більш негативний потенціал). У нашому прикладі отримаємо

$$E = E^0(Ni^{2+} / Ni) - E^0(Zn^{2+} / Zn);$$
$$E = -0,25 - (-0,75)B = 0,51B.$$

При послідовному з'єднанні гальванічних елементів можна отримати батарею з необхідною величиною електрорушійної сили.

Поширеним гальванічним елементом є елемент Даніеля-Якобі, що складається зі стандартних цинкового і мідного електродів:



Під час записування схем гальванічних елементів звичайно зліва записують електрод із більш негативним значенням потенціалу, а справа – з більш позитивним. Якщо до складу електрохімічного кола входить водневий електрод, то його записують спочатку.

Паливні елементи

Різновидом гальванічних елементів є паливні елементи. У цих елементах електрична енергія утворюється за рахунок реакції окислення палива (наприклад, водню). Окисник і відновник безперервно подаються в систему зовні. Великого поширення набули воднево-кисневі паливні елементи. У цих елементах використовуються нікелеві електроди, занурені в розчин гідроксиду калію, до електродів постійно подаються газоподібні водень і кисень. Схема такого елемента записується так:



Під час роботи елемента водень окислюється, а кисень відновлюється за участю молекул води з утворенням гідроксид-іонів:



Сумарний процес, що відбувається під час роботи паливного елемента, є реакцією горіння водню:



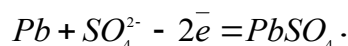
Паливні елементи мають високу ефективність, однак суттєвим недоліком їх є незручність транспортування і зберігання палива (особливо водню). Незважаючи на це, паливні елементи знайшли широке застосування.

Акумулятори

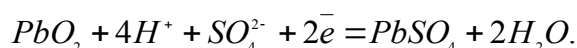
Як джерела постійного струму ефективні та зручні в роботі електричні акумулятори – гальванічні елементи багаторазового використання.

Розглянемо роботу таких джерел струму на прикладі свинцевого акумулятора. Він складається з занурених у розчин

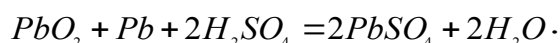
сірчаної кислоти свинцевого електрода та електрода зі свинцю, вкритого шаром оксиду свинцю (1V) PbO_2 (окисник). Під час роботи акумулятора на електроді без покриття відбувається реакція окислення:



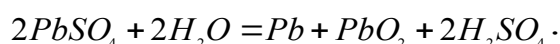
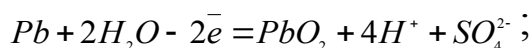
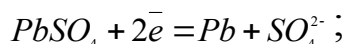
На електроді, вкритому окисником, відбувається процес відновлення:



Сумарна реакція запишеться так:



Пропускаючи електричний струм крізь відпрацьований (розряджений) акумулятор, його можна знову повністю регенерувати (зарядити). Процес зарядження складається з таких реакцій:



У результаті процесу зарядження акумулятора сульфат свинцю (II) видаляється з електродів і вони набувають вихідних форм.

12 ЕЛЕКТРОЛІЗ РОЗЧИНІВ І РОЗПЛАВІВ

Електролізом називають сукупність хімічних процесів, що відбуваються під дією електричного струму на електродах, занурених у розчин або розплав електроліту.

Електроліз проводять у спеціальних пристроях – електролізерах, або електролітичних ваннах. У розчин або

розплав електроліту занурюють два струмопровідних електроди, які з'єднують із джерелом електричного струму. Під дією джерела струму на одному з електродів виникає надлишок електронів (негативний електрод, позначається знаком “-“), на другому – нестача електронів (позитивний електрод, позначається знаком “+“). В електричному полі іони, що містяться в розчині або розплаві внаслідок дисоціації електроліту, набувають спрямованого руху: катіони переміщуються до негативного електрода, аніони – до позитивного.

Частинки з розчину або розплаву (іони, молекули), що перебувають поблизу негативного електрода, приймають електрони, тобто відновлюються. Електрод, на якому відбувається відновлення, називається катодом. Частинки, що перебувають поблизу позитивного електрода, віддають електрони, тобто окислюються. Електрод, на якому відбувається окислення, називається анодом.

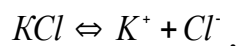
Електролізу можуть піддаватися і розчини, і розплави речовин, зокрема розплави солей і лугів.

Електродами для електролізу можуть бути різні електропровідні матеріали. У ході електролізу електроди можуть залишатися без змін, тобто не окислюватись під дією електричного струму. Такі електроди називаються інертними (нерозчинними). Як матеріал для інертних анодів звичайно використовують платину або графіт. Існують також аноди, що окислюються (розчинні), наприклад, мідні й нікелеві. Електроди обох типів застосовуються на практиці.

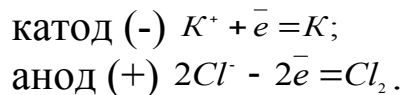
Електроліз розплавів з інертним анодом

Під час електролізу розплавленої солі або лугу з інертним анодом на катоді завжди відновлюються катіони металу, а на інертному аноді окислюються аніони кислотного залишку (електроліз розплаву солей) або гідроксид-аніони (електроліз розплавів лугів). Розглянемо конкретні приклади електролізу розплавів з інертними анодами.

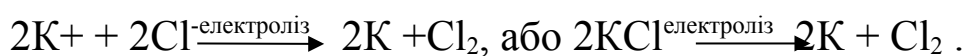
1 Електроліз розплаву хлориду калію. У розплаві сіль дисоціює на іони:



На катоді відновлюються катіони калію, а на аноді окислюються хлорид-іони:



Зрівнявши кількість електронів, що беруть участь у катодному й анодному процесах, можна записати сумарну реакцію:

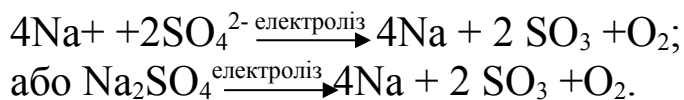
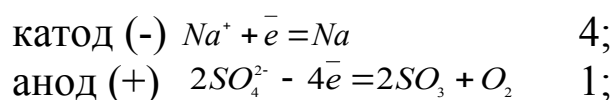


Отже, під час електролізу розплаву KCl на катоді виділятиметься металічний калій, на аноді – хлор.

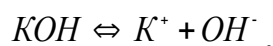
2 Електроліз розплаву сульфату натрію. У розплаві сіль дисоціює на іони:



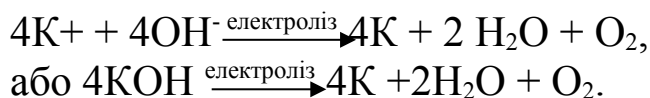
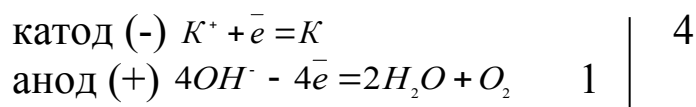
На електродах відбувається відновлення Na^+ і окислення SO_4^{2-} :



3 Електроліз розплаву гідроксиду калію. Рівняння дисоціації гідроксиду



Рівняння реакцій, що відбуваються на електродах:



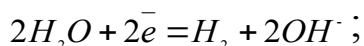
Отже, під час електролізу розплавів солей і лугів на катоді осаджується метал, що має важливе практичне значення.

Електроліз водних розчинів з інертним анодом

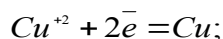
Під час електролізу водних розчинів електролітів на електродах одночасно з розрядженням катіонів і аніонів або замість них можуть відновлюватись або окислюватись молекули води.

Щоб визначити, які частинки беруть участь у катодному процесі, зручно скористатися рядом стандартних електродних потенціалів. Залежно від значення електродного потенціалу можливі три варіанти перебігу електролізу:

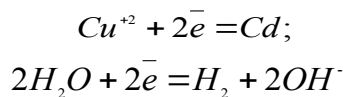
1) якщо в розчині містяться потенціалвизначальні іони електродів з $E^0 < -1,18$ В, наприклад іони K^+ , Ca^{+2} , Al^{+3} , то вони не відновлюватимуться у водному розчині, оскільки легше, ніж вони, відновлюються молекули води:



2) якщо в розчині містяться іони H^+ , Cu^{+2} , Ag^+ та інших електродів з $E^0 > 0$, то вони легко відновлюються, наприклад

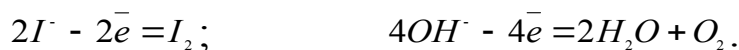


3) у розчині, що містить потенціалвизначальні іони електродів з $-1,18 < E^0 < 0$, при електролізі відбуваються паралельно два процеси: відновлення катіонів металу і молекул води, наприклад

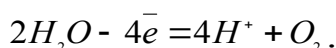


При цьому більша частина з усієї кількості електрики витрачається, як правило, на відновлення іонів металу.

В анодному процесі можуть брати участь аніони деяких безкисневих кислот Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} та гідроксид-іони OH^- (розряджаються тільки ці аніони), наприклад:



Якщо в розчині містяться аніони F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} та деякі інші, то окисленню піддається тільки вода:

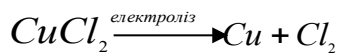
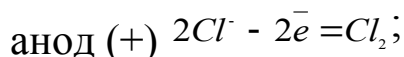


Розглянемо кілька прикладів електролізу водних розчинів електролітів з нерозчинними анодами.

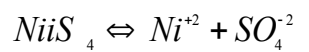
1 Електроліз водного розчину хлориду міді (I) з графітовими електродами. У водному розчині сіль дисоціює на іони:



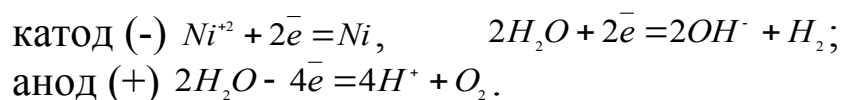
Оскільки $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,34$ В, то на катоді відновлюватимуться тільки іони міді, на аноді окислюватимуться хлорид-іони:



2 Електроліз водного розчину сульфату нікелю (II) з інертним анодом. Рівняння дисоціації солі:

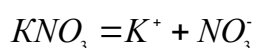


Оскільки $E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0,25$ В, на катоді відбуватимуться два процеси – відновлення катіонів нікелю і молекул води; на аноді окислюватиметься вода:

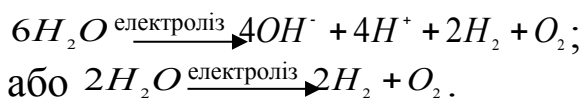
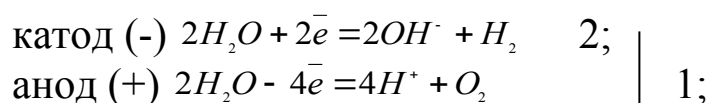


Сумарну реакцію в цьому прикладі записати не можна, оскільки невідомо, яка частина з загальної кількості електрики витрачається на відновлення води, а яка – на розрядження іонів нікелю.

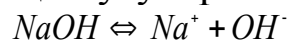
3. Електроліз водного розчину нітрату калію з інертним анодом. Рівняння дисоціації солі:



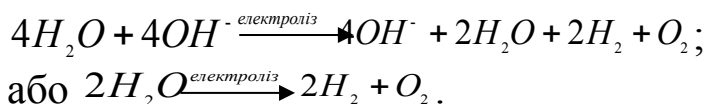
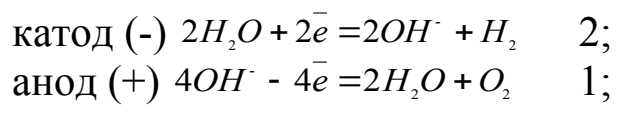
Оскільки $E^0(K^+/K) = -2,91$ В, катіони K^+ не відновлюватимуться, аніони NO_3^- не окислюватимуться у водних розчинах. У результаті на катоді і аноді будуть відновлюватись і окислюватись молекули води, а електроліт (сіль) є необхідним тільки для забезпечення електропровідності розчину. Рівняння реакцій, що відбуватимуться на електродах:



4 Електроліз водного розчину гідроксиду натрію з інертним анодом. Рівняння дисоціації лугу в розчині:

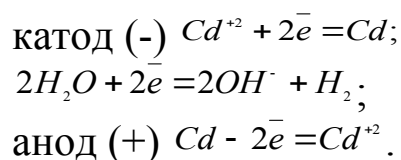


Оскільки $E^0(Na^+ / Na) = -2,71$ В, на катоді відновлюватимуться молекули води, а на аноді окислюватимуться OH^- іони:



Електроліз з розчинним анодом. Іноді електроліз проводять з електродами металів, які у ході процесу можуть окислюватись (розчинюватись). У якості таких електродів–металів використовуються, наприклад, мідь, нікель, кобальт, кадмій, олово. У цьому випадку на аноді відбувається окислення металу, а процес на катоді відбувається так само, як і під час електролізу з інертними анодами. Слід тільки враховувати можливість появи в розчині нових катіонів при окисленні анода.

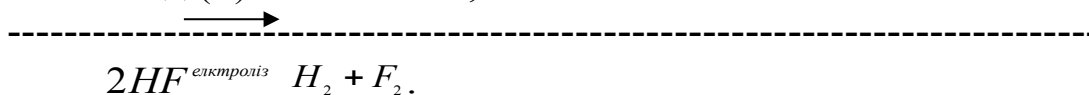
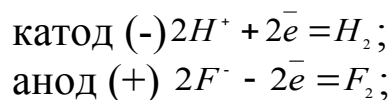
Як приклад розглянемо електроліз водного розчину сульфату кадмію з кадмієвими електродами $E^0(\text{Cd}^{+2}/\text{Cd}) = 0,40 \text{ В}$. Отже, на катоді відновлюватимуться іони Cd^{+2} , а на аноді окислюватиметься матеріал анода – кадмій:



Отже, метал, що розчиняється на аноді (розчинний анод), знову осаджується на катоді.

Застосування електролізу в промисловості. Електроліз знаходить широке застосування в багатьох галузях промисловості.

У хімічній промисловості електроліз використовують для отримання багатьох речовин: водню, кисню, хлору, фтору, хлорної кислоти HClO_4 , перманганату калію KMnO_4 та інших неорганічних і органічних сполук. Наприклад, для добування фтору проводять електроліз фтороводню:



У металургії електроліз застосовують для добування та очищення металів. Наприклад, електролізом водних розчинів солей отримують цинк, кадмій, марганець, нікель, олово, залізо. Цей метод широко використовують для добування металів з високим ступенем чистоти електролітичним очищенням

технічних металів. Електролізом розплавів сполук добувають алюміній, магній, натрій, кальцій та інші метали.

Для очищення технічних металів використовують метод електрорафінування, що базується на електролізі з розчинним анодом. Наприклад, зразок технічної міді, що підлягає очищенню, вміщують в електролізер з розчином сульфату міді (II) і підключають до нього позитивний полюс джерела струму, мідь стає анодом. Як катод використовується очищена мідь. У ході електролізу технічна мідь (анод) окислюється з утворенням катіонів міді (II), які переміщуються до катода та відновлюються. У результаті на катоді осаджується чистий метал (електролітична мідь).

Крім міді, методом електрорафінування очищують нікель, кобальт, кадмій, а електрорафінуванням у розплавах – алюміній і магній.

За допомогою електролізу наносять металічні захисні та декоративні покриття з хрому, нікелю, цинку, кадмію, міді та інших металів. Ця галузь застосування електролізу називається гальваностегією. Електроліз застосовують також для виготовлення деталей потрібної форми (електрохімічна обробка металів).

13 ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

Метали та їхні сплави є основними конструкційними матеріалами в машинобудуванні та приладобудуванні. Метали використовують як електротехнічні матеріали з високою електропровідністю, як провідникові (Cu, Al) з високою намагнічуваністю, як магнітні (Fe, Ni).

До конструкційних і електротехнічних металів висувають певні вимоги стосовно їхніх фізичних (електропровідність, міцність) і хімічних (відношення до кисню, води, кислот, лугів) властивостей.

Лужні й лужноземельні метали не можна використовувати як конструкційні або електротехнічні через високу хімічну активність і низьку міцність. Застосування деяких металів

сьогодні обмежено внаслідок високої вартості.

Характерною хімічною властивістю є їхня здатність до відновлення.

Металам притаманні такі **фізичні властивості**: високі теплопровідність і електропровідність, здатність відбивати світло, пластичність, ковкість тощо.

Схожість фізико-хімічних властивостей металів зумовлена спільністю будови їхніх атомів і природою хімічного зв'язку. Усі метали на зовнішньому енергетичному рівні мають невелику кількість електронів і значну кількість вільних атомних орбіталей. Валентні електрони з незначною енергією іонізації вільно пересуваються по орбіталях сусідніх атомів, здійснюючи зв'язок між ними. Метал можна розглядати як щільно упаковану структуру з катіонів (кістяків атомів), зв'язаних колективізованими електронами (електронний газ). У d-металів частина валентних електронів виявляється локалізованою, вона здійснює направлені ковалентні зв'язки між сусідніми атомами. Цим пояснюються більш високі температури плавлення і кипіння d-металів порівняно з лужними й лужноземельними металами.

Хімічні властивості металів визначаються будовою їхніх електронних оболонок.

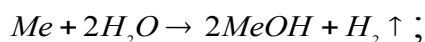
S-метали виявляють сталий ступінь окислення та основний характер оксидів (за винятком Be, який має малий радіус атома при двохелектронному внутрішньому шарі). S-метали утворюють солеподібні гідриди; гідриди Be і Mg є полімерними і несталими. Збудження атомів можливе лише в S-металів головної підгрупи другої групи періодичної системи з наступною SP-гібридизацією орбіталей.

P-метали виявляють змінний ступінь окислення. Їхні оксиди атмосферні (крім In і Tl). Гідриди P-металів є полімерними і газоподібними, а тип гібридизації орбіталей –SP².

d-метали утворюють хімічні зв'язки за рахунок S і d-електронів, виявляючи змінний ступінь окислення. У нижчому ступені окислення оксиди d-металів мають основний, у проміжному – амфотерний, а у вищому – кислотний характер. Гідриди d-металів являють собою кристалічні речовини з металічною провідністю. У гібридизації орбіталей беруть участь S-, P- і d-орбітали.

Більшість металів у звичайних умовах стійкі до дії кисню повітря. На поверхні таких металів утворюються досить міцні оксидні плівки, які запобігають подальшому окисленню. Проте з підвищенням температури швидкість реакції металів з киснем зростає, при високих температурах більшість металів взаємодіє з киснем повітря. Особливо інтенсивно реагують з киснем магній та деякі його сплави.

Лужні й лужноземельні метали активно реагують з водою:



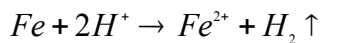
Деякі метали в присутності вологи окислюються під дією кисню повітря (корозія чавунів і сталей).

У гарячій воді руйнуються магній і деякі його сплави:



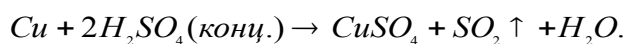
Більшість інших металів при звичайних умовах стійкі до дії води. Це пояснюється їхньою малою хімічною активністю (Cu, Ag, Au, Pt) або захисною дією поверхневих оксидних плівок (Al, Ti).

Метали, що стоять у ряду активності до водню, реагують з водними розчинами кислот (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) з виділенням водню:



Більш сильні окислювальні властивості порівняно з іонами H⁺, мають азотна й концентрована сірчана кислоти.

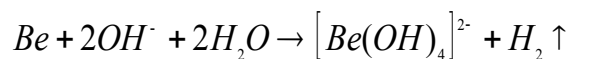
Під їхньою дією окислюються неактивні метали, наприклад



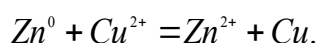
Явище глибокого гальмування окислення металу, зумовлене появою на його поверхні захисних або сольових плівок,

називається пасивацією. Пасивацією пояснюється стійкість низки металів до дії розчинів концентрованих кислот, окисників або їхніх солей.

З розчинами лугів реагують метали з вираженими амфотерними властивостями (Be, Zn, Al):



Більш активні метали витискують менш активні з розчинів їх солей:



14 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

На практиці під час експлуатації виробів із металів та інших сплавів доводиться стикатися з явищем руйнування їх під дією зовнішнього середовища. Руйнування металів і сплавів внаслідок взаємодії їх із навколишнім середовищем називається корозією.

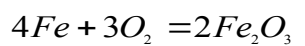
Корозія металів завдає великих економічних збитків. У результаті корозії металів виходять з ладу устаткування, машини, механізми, руйнуються металічні конструкції. Особливо інтенсивно піддається корозії апаратура хімічної промисловості, яка контактує з агресивними хімічними середовищами. Тому розроблення методів захисту металів від корозії – важлива проблема сучасної хімії.

Корозійне руйнування може поширюватись на всю

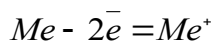
поверхню металу – суцільна або загальна корозія. Залежно від механізму процесу руйнування розрізняють хімічну та електрохімічну корозію.

Хімічна корозія. Хімічна корозія розвивається при контакті металу з розчинами неелектролітів або з газами при високих температурах (її називають також газовою корозією). Це поширений вид корозії апаратури в хімічній промисловості.

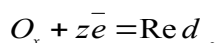
Під час хімічної корозії відбувається безпосереднє окислення металу окисниками – компонентами навколишнього середовища. Найнебезпечнішими для металів компонентами газового середовища є кисень O_2 , водяна пара H_2O , оксид вуглецю (IV) CO_2 , оксид сірки (IV) SO_2 . Корозійне руйнування заліза та його сплавів в атмосфері кисню зумовлено перебігом реакції



Електрохімічна корозія. З підвищенням температури швидкість газової корозії зростає. Часто корозія металу розвивається при контакті його з розчинами електролітів. На практиці цей випадок має місце при зануренні металевих виробів у водні розчини, морську воду, у ґрунт з проточними ґрунтовими водами, при конденсації на металі вологи з атмосфери. Така корозія відбувається, як правило, за електрохімічним механізмом. Під час електрохімічної корозії на металі відбувається одночасно два процеси – окислення металу Me (анодний процес)

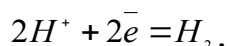


і відновлення окисників-компонентів середовища O_x (катодний процес)

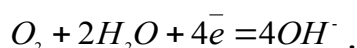


У результаті окислення металу відбувається його розчинення. Як правило, окислювачами у водних розчинах у кислому середовищі є іони водню H^+ або розчинений у воді

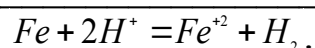
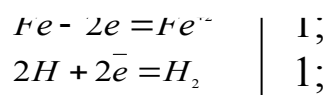
кисень повітря. Так, корозія в кислому середовищі супроводжується таким катодним процесом:



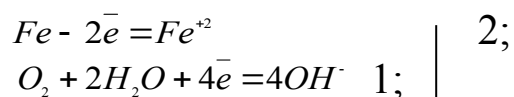
Катодний процес під час корозії з участю кисню відбувається за рівнянням



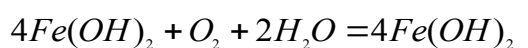
Як приклад розглянемо реакції, що відбуваються під час електрохімічної корозії заліза. Якщо корозія відбувається в розчині кислоти ($pH < 7$), то проходять такі реакції:



Корозія заліза в нейтральному або лужному середовищі характеризуються такими реакціями:



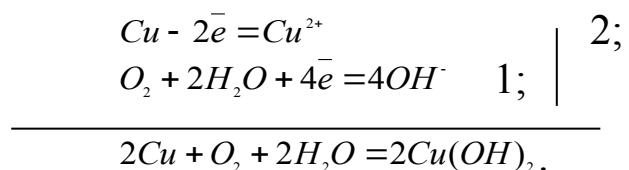
Гідроксид заліза (II), що утворюється, легко окисляється киснем повітря:



Продукт корозії заліза – бура іржа – є складовою сумішшю гідроксидів заліза (II) і заліза (III), продуктів їхнього розкладання і взаємодії з оксидом вуглецю (IV) та іншими речовинами навколишнього середовища.

Метали, що мають позитивний стандартний електродний потенціал, піддаються корозії тільки за участю кисню в усіх

середовищах. Наприклад, процес корозії міді в середовищі з будь-якою кислотністю відбувається за такими рівняннями:



Електрохімічна корозія має багато різновидів. Основними з них є: а) атмосферна корозія, що відбувається на поверхні металу під дією сконденсованої вологи. Ця волога розчиняє домішки з повітря: оксиди азоту, оксид сірки (IV), хлороводень тощо, які прискорюють корозію; б) ґрунтова корозія, що відбувається при контакті металів з ґрунтовими водами (трубопроводи, кабелі, рейки); в) морська корозія, що відбувається при контакті металів з морською водою (обшивка кораблів, устаткування, що застосовується в портах).

15 ОРГАНІЧНІ ПОЛІМЕРИ

Полімери (від грец. «полі» – багато, «мерос» – частка), або органічні високомолекулярні сполуки – складні речовини з великими молекулярними масами (від декількох тисяч до багатьох мільйонів), молекули яких складаються з великої кількості елементарних ланок, які повторюються. Молекули полімеру утворюються під час взаємодії один з одним однакових або різних простих молекул – мономерів.

Специфічні властивості високомолекулярних сполук, не притаманні низькомолекулярним сполукам, виникають, коли кількість ланок у ланцюговій молекулі сягає визначеного для даного полімеру значення. Сполуки, ланцюгові молекули яких містять меншу кількість ланок, ніж необхідно для надання характерних полімерних властивостей, називають олігомерами (від грец. «олігос» – мало).

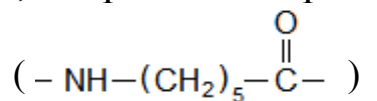
Для молекул полімерів, крім великої молекулярної маси,

характерними є ланцюгова будова молекул і гнучкість, виникнення якої зумовлено внутрішнім тепловим рухом у макромолекулах, наслідком чого є можливість надавати їм при відповідних умовах (температура, дія зовнішніх полів) різні форми (конфігурації).

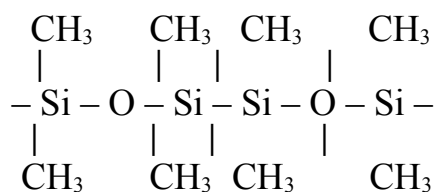
Класифікація органічних полімерів може ґрунтуватися на різних характерних ознаках, таких як походження, склад, будова макромолекул, відношення до нагріву та тиску.

За походженням органічні полімери поділяють на природні (біополімери), наприклад білки, нуклеїнові кислоти, природні смоли, крохмаль, клітковина, природний каучук; модифіковані, тобто отримані відповідною обробкою природних полімерів, наприклад віскозне волокно; синтетичні, які отримують штучним шляхом із синтетичних мономерів, наприклад поліетилен, поліпропілен, феноло-формальдегідні смоли та інші.

За складом основних ланцюгів макромолекул органічні полімери поділяють на карболанцюгові, ланцюги яких складаються тільки з атомів карбону, наприклад поліетилен – $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$; гетероланцюгові, ланцюги яких містять, крім атомів карбону, атоми інших елементів, таких як кисень, азот, сірка, наприклад капрон



Для гетероланцюгових полімерів характерні висока міцність і теплостійкість, що пов'язано з високою енергією зв'язку між атомами; елементорганічні, основні ланцюги яких можуть не містити атомів карбону, але вони входять до складу бокових ланцюгів. До елементорганічних полімерів відносять кремнійорганічні полімери, наприклад силікони



За будовою макромолекул органічні полімери поділяють на лінійні, якщо основний ланцюг не має розгалужень; розгалужені, якщо до основного ланцюга приєднано значні за довжиною бокові ланцюги (до такого типу відносять, у тому числі, так звані «прищеплені» сополімери, у яких основні й бокові ланцюги мають різну будову); сітчасті полімери, макромолекули яких складаються з замкнених циклів двомірної будови; просторові, макромолекули яких мають також циклічну, але тримірну будову.

Структура полімеру впливає на його фізико–механічні й хімічні властивості. Так, найменшу текучість і найбільшу міцність мають полімери з сітчастою або просторовою будовою.

Будова полімеру визначає й відношення полімерів до нагріву: термопластичні полімери мають властивість обернено розм'якшуватись при нагріванні й тверднути при охолодженні; такі полімери мають лінійну або розгалужену будову молекул (поліетилен, полівінілхлорид, полістирол); термореактивні полімери не можуть зворотно змінювати властивості і при нагріванні перетворюються в неплавкі і нерозчинні продукти, які не можна знов сформувати; такі полімери мають просторову будову молекул (феноло-формальдегідні, карбамідні, поліетерні та інші полімери).

Існує два методи отримання синтетичних полімерів – полімеризація й поліконденсація.

Полімеризація – реакція з'єднання молекул мономеру в одну велику молекулу без виділення будь-яких побічних продуктів, процес відбувається за схемою

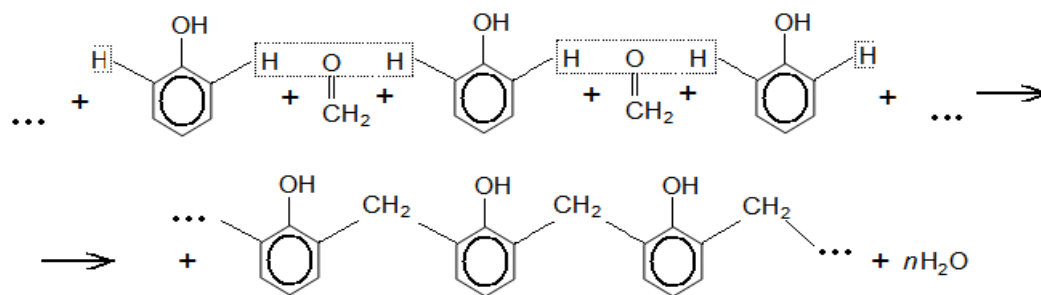


де n – кількість мономерних ланок.

Реакція полімеризації відбувається за ланцюговим (радикальним) або за ступеневим (іонним) механізмом. У першому випадку процес починається зі збудження мономеру під дією нагріву, світла (фотополімеризація), добавок–ініціаторів і утворення активних радикалів, що утворюють ланцюги. У другому – молекули мономеру об'єднуються внаслідок міграції рухливого атома від однієї молекули до іншої.

Поліконденсація – реакція, внаслідок якої утворюються високомолекулярні сполуки (поліконденсати) з одночасним виділенням низькомолекулярних продуктів (H_2O , NH_3 , HCl , CO_2 та ін.).

Прикладом реакції поліконденсації може служити реакція між фенолом (C_6H_5OH) і формальдегідом (CH_2O) з отриманням феноло-формальдегідних смол:



Як видно, у макромолекули структурними ланками є двовалентні залишки фенолу – C_6H_3OH – і формальдегіду – CH_2 –, тобто, на відміну від полімеризаційних полімерів елементарний склад поліконденсатів за хімічним складом відрізняється від елементарного складу початкових речовин.

Реакції поліконденсації звичайно проводять у присутності каталізаторів, у якості яких застосовують деякі кислоти (соляну, сульфатну, оцтову та ін.) і солі (карбонат амонію, хлорид цинку та ін.).

Синтетичні і природні полімери можна використовувати як у чистому вигляді без будь-яких добавок до них, так і в складі різних композитів, до яких, крім самих полімерів, які слугують зв'язуючою речовиною і мають назву смоли, вводять інші речовини, що надають полімерним матеріалам нових властивостей. Такими складними композиційними матеріалами є пластичні маси і гумові матеріали.

До полімеризаційних смол належать полімери, отримані реакцією полімеризації переважно ненасичених сполук.

До поліконденсаційних смол відносять полімери, які утворюються при реакції поліконденсації.

Пластичні маси – велика група матеріалів, у яких основним компонентом є синтетичні або натуральні полімери (смоли).

Вміст полімерної смоли в пластичній масі може коливатися в широких межах – від 20 % і більше.

До складу пластичної маси вводять різні добавки, вміст яких може сягати від часток відсотка до 95 мас. %. Важливою складовою полімерних матеріалів є наповнювачі, які вводять в основному до складу пластичних мас на основі термореактивних смол і гум. Наповнювачі армують полімерну матрицю, заповнюючи простір між макромолекулами полімеру, зміцнюють зв'язки між ними, внаслідок чого формуються визначені властивості композиту – щільність, теплостійкість, механічна і ударна міцність, діелектричні та інші властивості. Наповнювачі зменшують усадку матеріалу, яка без їх застосування може сягати 18 %. У якості наповнювача використовують різні матеріали, котрі, зазвичай, більш дешеві порівняно з полімерною смолою, що дозволяє знизити вартість виробів. Наповнювачами можуть бути тонкодисперсні матеріали (борошно з деревини, сажа, вугілля, кварцове борошно, металеві порошки та ін.); волокнисті матеріали (азбестове волокно, скловолокно), листові матеріали (скляна тканина, папір, вуглецева тканина).

Третя складова пластичних мас – пластифікатори, які полегшують ковзання одних молекул відносно інших, у результаті чого підвищується еластичність і гнучкість полімерів і полегшуються умови переробки пластичних мас. Вміст пластифікаторів може складати від 5 до 40 %.

У зв'язку з тим, що тривала дія світла викликає деструкцію (руйнування) макромолекул полімерів, до складу пластичних мас додають світлостабілізатори, а в пластичні маси, чутливі до температури, – термостабілізатори.

Крім того, до складу пластичних мас можливе введення фрикційних або антифрикційних добавок, добавок, регулюючих тепло- та електропровідність, речовин, які знижують горючість, антистатиків, добавок, які формують комірчасту структуру, та ін.

Основні переваги полімерних матеріалів, особливо композиційних, порівняно зі сталлю і алюмінієм, наприклад при виготовленні кузовів вагонів із багатошарових панелей, знаходяться у сфері економіки і безпеки. На залізниці все більше

значення надається зменшенню маси, скороченню витрат в розрахунку на весь термін експлуатації, підвищенню стійкості при зіткненнях.

Для виготовлення конструкцій із металів необхідні дорога сировина й трудомісткі операції, такі як зварювання й зачищення, чого не потребують композиційні матеріали. Крім того, органічні композиційні матеріали не піддаються корозії, що збільшує їх термін використання. Вказані матеріали пластичні, тому з них можна виготовляти вироби складної форми, яка відповідає аеродинамічним розрахункам при значно нижчих витратах. Найважливішим є те, що завдяки даним матеріалам можна знизити вагу рухомого складу майже на 50 %, що призводить до зменшення енергоспоживання при експлуатації – фактор, який має велике значення у світлі політики захисту довкілля.

Актуальними для залізниці є такі питання, як створення рухомого складу нового покоління, якість якого б не поступалася якості продукції провідних іноземних виробників. Для вирішення цих питань необхідно замінити традиційні матеріали: метали, кераміку, скло, деревину - композиційними вугле-, скло- й органопластиками. Перспективним є застосування полімерних композитів на основі вуглецевих нанотрубок, які мають високу міцність і еластичність.

На залізниці полімерні матеріали застосовують у вантажних і пасажирських вагонах, кабінах локомотивів, у пристроях колії й контактної мережі, у залізничній телемеханіці, автоматиці та зв'язку.

Вироби з пластичних мас використовують як для зовнішніх екстер'єрів, так і для внутрішніх інтер'єрів вагонів, купе, салонів і кабін рухомого складу залізничного транспорту, переходів і станцій, сходів та ескалаторів тощо.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

Базова

- 1 Глинка, Н.Л. Общая химия [Текст]: учеб. пособие для студ. вузов / Н.Л. Глинка. – 19-е изд., перераб. – М.: Химия, 1977. – 720 с.
- 2 Лучинский, Г.П. Курс химии [Текст]: учеб. для инж.-техн. (нехимических) вузов / Г.П. Лучинский. – М.: Высш. шк., 1985. – 416 с.
- 3 Коровин, Н.В. Общая химия [Текст]: Учеб. для техн. направл. и спец. вузов / Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 1998. – 559 с.
- 4 Костиркін, О.В. Загальна хімія [Текст]: конспект лекцій / О.В. Костиркін, Т.О. Коваленко. – Харків: УкрДАЗТ, 2004. – 65 с.
- 5 Методичні вказівки до лабораторних робіт з хімії [Текст] / О.В. Шапка, О.В. Костиркін, Т.О. Коваленко та ін. – Харків: УкрДАЗТ, 2002. – 38 с.
- 6 Тестові завдання з хімії [Текст] / М.І. Ворожбіян, О.В. Костиркін, Л.А. Катковнікова та ін. – Харків: УкрДАЗТ, 2007. – 30 с.

7 Методичні вказівки та завдання до контрольних робіт з хімії [Текст]: / О.В. Шапка, О.В. Костиркін, Т.О. Коваленко, С.О. Кисельова. – Харків: УкрДАЗТ, 2003. – 74 с.

Допоміжна

8 Полинг, Л.К. Общая химия [Текст] / Л.К. Полинг; пер. с англ. В.М. Сахарова; под ред. М.Х. Карапетьянца. – 3-е изд. – М.: Мир, 1974. – 846 с.

9 Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии [Текст] / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиной. – 26-е изд., стер. — Л.: Химия, 1988. – 272 с.

10 Гольбрайх, З.Е. Сборник задач и упражнений по химии [Текст]: учеб. пособие для хим. – технол. вузов – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 224 с.

11 Тарасов, А.В. Опасные грузы на железнодорожном транспорте [Текст] / А.В. Тарасов – Л., 1988. – 38 с.

Інформаційні ресурси

1 Науково-технічна бібліотека УкрДАЗТ і медіатека УкрДАЗТ (м. Харків, пл. Фейербаха, 7).

2 Харківська державна наукова бібліотека ім. В.Г. Короленка (м. Харків, пров. Короленка, 18).

СЛОВНИК ТЕРМІНІВ

Амфотерність – здатність виявляти властивості кислотних і основних речовин залежно від умов.

Амфотерний гідроксид – гідроксид, що виявляє властивості кислот і основ залежно від умов.

Аніон – іон з негативним зарядом.

Атом – електронейтральна найменша хімічно неподільна частинка речовини, що складається з позитивно зарядженого ядра й електронів.

Атомна маса – це маса атома, виражена в атомних одиницях маси. Чисельно дорівнює відносній атомній масі, але має одиницю вимірювання – 1 а. о. м.

Атомна одиниця маси (а. о. м.) – одиниця вимірювання маси надлегких частинок, що дорівнює $1/12$ маси атома карбону, тобто $1,67 \cdot 10^{-24}$ кг.

Валентність – кількість хімічних зв'язків, що утворює атом з

іншими атомами.

Валентність вища – максимальне значення валентності, що може виявляти хімічний елемент, у багатьох випадках дорівнює номеру групи в періодичній системі.

Відновлення – це приєднання електронів і зменшення ступеня окиснення.

Відновник – частинка, що втрачає електрони.

Відносна атомна маса – це безрозмірна величина, що дорівнює відношенню маси атома до $1/12$ маси атома карбону.

Відносна густина газу – величина, що дорівнює відношенню густин або молярних мас двох газів.

Відносна молекулярна маса – це величина, що дорівнює відношенню маси молекули до $1/12$ маси атома карбону.

Вуглеводні – органічні речовини, що містять тільки атоми карбону і гідрогену.

Вуглеводні насичені – вуглеводні, у молекулах яких всі хімічні зв'язки одинарні.

Вуглеводні ненасичені – вуглеводні, у молекулах яких існують кратні зв'язки.

Властивості – це ознаки, за якими речовини або тіла відрізняються одне від одного чи подібні одне до одного.

Галогени – хімічні елементи головної підгрупи VII групи.

Гідрат – речовина, що є продуктом приєднання води до іншої речовини.

Горіння – швидкий процес окиснення речовин, що супроводжується виділенням великої кількості теплоти і світла.

Група періодичної системи – вертикальний ряд хімічних елементів, що об'єднує подібні за властивостями хімічні елементи.

Довжина зв'язку – відстань між ядрами двох зв'язаних атомів.

Електричний струм – направлений потік електронів у речовині.

Електроліз – процес розкладання розчинених або розплавлених речовин під дією електричного струму. Наприклад, електролізом води одержують водень і кисень, а електролізом розплаву натрію хлориду (кам'яної солі NaCl) одержують прості речовини натрій і хлор.

Електроліти – речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм.

Електроліт сильний – електроліт, молекули якого практично повністю розпадаються у водному розчині на іони.

Електроліт слабкий – електроліт, не всі молекули якого розпадаються у водному розчині на іони.

Електролітична дисоціація – процес розпаду речовини на іони при розчиненні у воді або плавленні.

Електронегативність – властивість атомів притягувати спільну електронну пару (електрони).

Електрони – елементарні частинки з електричним зарядом - 1 та масою приблизно у 2000 разів меншою за масу протона чи нейтрона.

Електронна конфігурація атома – умовний запис, що характеризує розподілення електронів в атомі по орбіталах.

Електронна оболонка – група електронів, що рухаються навколо ядра атома.

Елементи-метали – хімічні елементи, які у хімічних реакціях переважно віддають електрони.

Елементи-неметали – хімічні елементи, які у хімічних реакціях переважно приймають електрони.

Енергетичний підрівень – сукупність орбіталей з однаковою енергією.

Енергетичний рівень – сукупність електронів, що мають близьку енергію.

Енергія зв'язку – кількість енергії, необхідна для розриву зв'язку.

Закон Авогадро – у рівних об'ємах будь-яких газів, що перебувають в однакових умовах (температура й тиск), міститься однакова кількість молекул.

Зв'язок іонний – зв'язок, що утворюється між протилежно зарядженими іонами однієї речовини.

Зв'язок ковалентний – зв'язок, що виникає між атомами завдяки утворенню спільної електронної пари.

Зв'язок ковалентний неполярний – ковалентний зв'язок, у якому спільна електронна пара однаково належить обом атомам і не зміщена в бік одного з них, зв'язок між однаковими атомами.

Зв'язок ковалентний полярний – ковалентний зв'язок, у

якому спільна електронна пара зміщується в бік атома більш електронегативного елемента, завдяки чому на ньому виникає частковий негативний заряд, зв'язок між атомами різних елементів з різницею електронегативностей не більше за 2.

Ізомери – це речовини, що мають однакову молекулярну формулу, але різну будову.

Ізотопи – різні нукліди одного хімічного елемента.

Інгібітор – каталізатор, що зменшує швидкість реакції.

Індекс – число атомів певного елемента у складі молекули або формульної одиниці.

Індикатор – речовина, що змінює своє забарвлення залежно від присутності іншої речовини в розчині (кислоти, лугу тощо). Найбільш поширені кислотно-основні індикатори – метиловий помаранчевий, фенолфталеїн.

Іони – одноатомні або багатоатомні частинки, що мають електричний заряд.

Каталізатор – речовина, що бере участь у реакції і змінює її швидкість, але сама в реакції не витрачається. Каталізатори, що збільшують швидкість реакції, називають позитивними, а ті, що зменшують, – негативними (або інгібіторами). Найбільш поширений та універсальний каталізатор – платина.

Катіон – іон з позитивним зарядом.

Кислота – це електроліт, при дисоціації якого утворюються катіони Гідрогену і аніони кислотного залишку.

Кислотний залишок – атом або група атомів, що залишається при відщепленні від молекули кислоти іонів гідрогену.

Кількість речовини – фізична величина, що показує кількість структурних одиниць даної речовини (атомів, молекул, іонів тощо). Одиниця вимірювання – 1 моль. 1 моль будь-якої речовини містить $6,02 \cdot 10^{23}$ структурних одиниць.

Компоненти – речовини, що входять до складу сумішей.

Координаційне число – кількість атомів, що згруповано навколо одного атома.

Корозія – це хімічний процес руйнування металічних виробів під впливом факторів навколишнього середовища (кисню, води тощо). У побуті цей процес частіше називають іржавінням.

Кратність зв'язку – кількість спільних електронних пар між двома атомами.

Маса атома – це маса атома, виражена в грамах або кілограмах.

Маса молярна – маса речовини кількістю 1 моль.

Масова частка елемента – це величина, що показує, яка частка маси речовини або молекули припадає на атоми даного елемента.

Метали – прості речовини, для яких характерні загальні фізичні властивості: металевий блиск, електропровідність, висока теплопровідність, пластичність тощо.

Молекула – найменша частинка речовини, що є носієм всіх властивостей цієї речовини. Молекули складаються з атомів.

Мономер – вихідна речовина, що вступає в реакцію полімеризації.

Неелектроліти – речовини, розчини або розплави яких не проводять електричний струм.

Нейтрони – субатомні частинки, що входять до складу ядра атома, не мають електричного заряду. Маса нейтронів дорівнює 1 атомній одиниці маси.

Неметали – прості речовини, для яких характерні загальні фізичні властивості: відсутність електропровідності, крихкість, низька теплопровідність тощо.

Нормальні умови – умови, за яких прийнято вказувати об'єм газів. Вони виявляють температуру $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($273,15\text{ }^{\circ}\text{K}$) і тиск в 1 атмосферу (760 мм рт. ст., або 101325 Па).

Нуклід – це різновид атомів з певною кількістю протонів і нейтронів у ядрі.

Нуклони – субатомні частинки, з яких складаються ядра атомів. Нуклони є двох видів: протони та нейтрони.

Об'єм молярний – об'єм речовини кількістю 1 моль. Молярний об'єм будь-якого газу за нормальних умов дорівнює 22,4 л/моль.

Окиснення – це втрата електронів і збільшення ступеня окиснення.

Окисник – частинка, що приймає електрони.

Оксид амфотерний – оксид, що виявляє хімічні властивості

кислотних і основних оксидів залежно від умов.

Оксид кислотний – оксид, якому відповідає кислота. Утворюється атомами неметалічних елементів або металічних із високим ступенем окиснення (вище за +4).

Оксид несолетворний – оксид, якому не відповідає жодна кислота з таким самим ступенем окиснення елемента, що утворює оксид.

Оксид основний – оксид, якому відповідає основа. Утворюється атомами металічних елементів.

Орбіталь – це область простору, де ймовірність знаходження електрона вища за 90 %.

Основа – це електроліт, що дисоціює на катіони металічного елемента і гідроксид-аніони.

Основність кислоти – кількість атомів гідрогену у складі кислоти, що може заміщуватися атомом металічного елемента.

Перехідні елементи – елементи побічних підгруп, d-елементи.

Період періодичної системи – горизонтальний ряд елементів у періодичній системі, що починається з типового металу і закінчується інертним газом.

Періодичний закон – властивості хімічних елементів і сполук, що вони утворюють, перебувають у періодичній залежності від заряду ядра їхніх атомів.

Підгрупа головна – s- або p-елементи однієї групи періодичної системи.

Підгрупа побічна – d-елементи однієї групи періодичної системи.

Полімери – сполуки, молекули яких складаються з групи атомів, що багаторазово повторюється.

Полярність зв'язку – ступінь зміщення спільної електронної пари до одного з атомів; залежить від різниці електронегативностей елементів.

Правило Хунда – у межах одного енергетичного підрівня електрони розташовуються таким чином, щоб кількість неспарених електронів була максимальною.

Принцип заборони Паулі – на одній орбіталі можуть перебувати не більше двох електронів, причому їхні спіни мають

бути антипаралельними.

Продукти реакції – це речовини, що утворюються під час хімічної реакції.

Прості речовини – речовини, які складаються з атомів одного хімічного елемента.

Протони – субатомні частинки, що входять до складу ядра атома, з електричним зарядом +1 та масою, що дорівнює 1 атомній одиниці маси (1 а. о. м.).

Реагенти – це речовини, що вступають у хімічну реакцію.

Реакції гетерогенні – реакції, що відбуваються між речовинами, що не змішуються одна з одною і утворюють неоднорідні (гетерогенні) суміші.

Реакції гомогенні – реакції, що відбуваються між речовинами, що добре змішуються одна з одною і утворюють однорідні (гомогенні) суміші.

Реакції екзотермічні – реакції, що протікають із виділенням теплоти.

Реакції заміщення – це реакції, у яких атоми простої речовини заміщують атоми одного з елементів у складній речовині.

Реакції ендотермічні – реакції, що протікають із поглинанням теплоти.

Реакції необоротні – хімічні процеси, продукти яких нездатні реагувати один з одним з утворенням вихідних речовин.

Реакції оборотні – реакції, які при заданих умовах відбуваються як у прямому, так і у зворотному напрямках.

Реакції обміну – це хімічні перетворення, у яких дві складні речовини обмінюються своїми складовими частинами.

Реакції окисно-відновні – реакції, у яких змінюються ступені окиснення деяких елементів.

Реакція розкладу – хімічна реакція, у результаті якої з однієї складної речовини утворюється дві (або більше) речовини.

Реакція обміну – хімічна реакція, у результаті якої дві складні речовини обмінюються своїми складовими частинами (атомами або групами атомів).

Реакція нейтралізації – хімічна реакція між кислотою і основою з утворенням солі і води.

Реакція сполучення – хімічна реакція, в результаті якої з декількох речовин з відносно простим складом утворюється одна речовина зі складнішим складом.

Речовина – різновид матерії, що характеризується певною будовою. Всі тіла складаються з речовин.

Розчин – це однорідна суміш з рідиною, що складається з двох або більше компонентів.

Розчин концентрований – розчин, в якому великий вміст розчиненої речовини.

Розчин насичений – розчин, у якому вміст розчиненої речовини за даних умов є максимальним.

Розчин ненасичений – розчин, у якому вміст розчиненої речовини є меншим за межу розчинності.

Розчин розведений – розчин, у якому дуже малий вміст розчиненої речовини.

Розчинник – речовина, що міститься в розчині в надлишку і перебуває в тому самому агрегатному стані, що й розчин.

Розчинність – це здатність речовин розчинятися в тому чи іншому розчиннику.

Сіль – це електроліт, що дисоціює на катіони металічного елемента й аніони кислотного залишку.

Складні речовини – речовини, які складаються з атомів різних хімічних елементів.

Спін електрона – це його внутрішня властивість, що характеризує відношення електрона до магнітного поля.

Ступінь дисоціації показує частку речовини, що розпалась у розчині на іони.

Ступінь окиснення – це умовний заряд на атомі в молекулі або кристалі, який би виник на ньому, якщо всі полярні зв'язки мали б іонний характер.

Ступінь окиснення вищий – максимальне позитивне значення ступеня окиснення, що може виявляти хімічний елемент, у багатьох випадках дорівнює номеру групи в періодичній системі.

Ступінь окиснення нижчий – мінімальне значення ступеня окиснення, що може виявляти хімічний елемент; для металічних елементів дорівнює нулю.

Ступінь полімеризації – кількість молекул мономера, що

об'єднується в полімер.

Тепловий ефект – це кількість теплоти, що виділяється або поглинається при протіканні хімічної реакції.

Формульна одиниця – група атомів, що записана у хімічній формулі. Термін «формульна одиниця» використовується для речовин з немалекулярною будовою.

Хімічна рівновага – стан, при якому кількість всіх речовин, що беруть участь в оборотній реакції, не змінюється з часом.

Хімічний елемент – різновид атомів з однаковим зарядом ядра.

Хімічний зв'язок – це взаємодія атомів, що здійснюється шляхом обміну електронами або їхнім переходом від одного атома до іншого.

Хімія – наука про речовини та їхні взаємоперетворення.

Швидкість хімічної реакції – відношення зміни маси або кількості утвореної чи витраченої речовини до проміжку часу.

Число Авогадро – кількість структурних одиниць, що містить речовина кількістю 1 моль.

Явища хімічні – це явища, під час яких одні речовини перетворюються на інші (змінюються молекули речовин).

