

МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ
АКАДЕМІЯ ПОЖЕЖНОЇ БЕЗПЕКИ УКРАЇНИ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
З ХІМІЇ
ДЛЯ КУРСАНТІВ 1 КУРСУ
ЧАСТИНА 1
ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

Харків 2002

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
З ХІМІЇ
ДЛЯ КУРСАНТІВ 1 КУРСУ
ЧАСТИНА 1
ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

Друкується за рішенням
методичної ради академії,
протокол № 10 від
26.06.2000 р.

Харків 2002

Конспект лекцій з хімії для курсантів 1 курсу АПБУ. Частина 1 Загальна хімія./ Укладачі: Кіреєв О.О., Тарасова Г.В. - Харків: АПБУ, 2002. 149 с.

Рецензенти:

Завідуючий кафедрою хімії та машин і апаратів хімічних виробництв Українського Інженерно-педагогічної Академії, проф., доктор технічних наук Ілюха М.Г.

Завідуючий кафедрою фізичної хімії Харківського національного університету, проф. доктор хімічних наук Мchedлов-Петросян М.О.

Редактор Т.О.Філіна

План 2000 р.

Підп. до друку	р.	Формат 60 x 84 1/16
Друк ризограф.		Умовн. - друк. арк
Тираж прим.		Вид. № Зам. №

АПБУ, 61023, Харків, вул. Чернишевського, 94.

ВСТУП

План

1. Предмет хімії,
2. Історія розвитку хімії.
3. Значення хімії.
4. Хімія і пожежна безпека.
5. Основні поняття та закони хімії.
6. Моль – одиниця кількості речовини.

1 Предмет хімії

Хімія належить до природничих наук, які вивчають матеріальний світ у всій різноманітності його існування і перетворень. Предметом природничих наук є матерія і рух у їх нерозривній єдності.

Матерія—це філософська категорія для позначення безлічі всіх існуючих у світі об'єктів і систем, загальної основи всіх явищ, властивостей, зв'язків та відношень. Формами буття і розвитку матерії є рух, простір і час. Джерело руху матерії міститься в ній самій як внутрішня спірність предметів і явищ. Простір виражає співіснування і відокремленість матеріальних об'єктів один від одного, їхні розміри, тип симетрії, порядок розміщення. Час характеризує послідовність явищ, тривалість, швидкість матеріальних процесів. Універсальними властивостями матерії є її нестворюваність і незнищуваність, структурність, взаємоперетворюваність і суперечливість, вічність існування у часі, нескінченність у просторі.

Основні види матерії — це **речовина** (вода, повітря, земля, вугілля, водень, електрони, нейтрони тощо) і **поле** (електромагнітне, гравітаційне, ядерне та інші поля, різні мікрочастинки, які не мають маси спокою).

Основна властивість матерії—її здатність рухатись, змінюватися. Рух як постійна зміна, властивий матерії в цілому і кожній найдрібнішій її частинці.

На різних стадіях організації матерії, її видам притаманна своя форма руху. Наприклад, взаємодії атомів з утворенням молекул відповідає хімічна форма руху матерії. Форми руху матерії різноманітні: механічні, хімічні, ядерні, електричні, біологічні, суспільні тощо. Одні форми руху можуть переходити в інші. Певні ступені організації матерії з їх специфічними формами руху вивчають окремі природничі науки: фізика, хімія, біологія та ін.

Хімія вивчає хімічну форму руху матерії, тобто перетворення одних речовин на інші з утворенням нових молекул, кристалів, іонів, вільних радикалів тощо, а також склад і властивості речовин. Речовиною називають вид матерії, що має певні хімічні і фізичні властивості за даних умов. Параметри, що характеризують фізичні властивості речовин (густина, температуру плавлення, розчинність тощо) називають фізичними константами. Тільки чиста речовина має сталі властивості. Речовини в природі у чистому стані, практично, не трапляються, здебільшого поширені суміші різних речовин.

Якщо у природі відбулась яка-небудь якісна зміна, то це означає, що змінився або хімічний склад, або форма руху, або те й інше, тобто відбулась кількісна зміна. Цей важливий висновок і відбиває один із основних законів діалектики—закон переходу кількісних змін у якісні. Отже,

хімія вивчає речовини та їх перетворення.
--

Перетворення речовин називають хімічною реакцією.

Неорганічна хімія вивчає речовини неорганічної природи і властивості всіх елементів, **органічна**—речовини органічної природи, обов'язковим компонентом яких є Карбон; **загальна**—теоретичні основи системи знань про речовину і хімічні перетворення. Курс загальної хімії складається з вступу і чотирьох розділів: будова речовини (будова атома, періодичний закон, хімічний зв'язок), основні закономірності хімічних процесів (хімічна термодинаміка, хімічна кінетика, хімічна рівновага), розчини та колоїдні системи, основи електрохімії.

Хімія тісно пов'язана з фізикою і біологією, адже хімічні зміни завжди супроводжуються фізичними, а всі життєві процеси — безперервними хіміч-

ними перетвореннями речовин в організмі, обміном речовин між організмом і навколишнім середовищем.

Отже, хімія — наука, що вивчає речовини та процеси їх перетворення, які супроводжуються зміною їхнього складу і структури.

2 Історія розвитку хімії

Хімія, як і інші природничі науки, зародилась на основі практичної діяльності людей. Вважають, що наука про речовини та їх перетворення виникла в Єгипті—технічно найпередовішій країні стародавнього світу. Тут ще задовго до нашої ери процвітало багато ремесел, в яких застосовувались хімічні процеси. Близько 20 століть хімія не спиралась на наукові теорії. Алхімічний період розвитку хімії, який тривав приблизно від IV до XVI ст., збагатив практичну хімію різними відомостями про кислоти, солі, метали, лікувальні властивості деяких речовин. Надії та прагнення перетворювати одні елементи на інші, в тому числі неблагородні метали на золото, надихали алхіміків проробляти велику кількість дослідів. Потреби в добуванні золота і розвитку хімічних виробництв (фарби, соди) зростали по мірі розширення торгівлі, але водночас виявлялась неспроможність алхімічних теорій.

Алхіміки XIII—XV ст. до абстрактних «принципів» (тепло, холод, вологість, сухість, у разі поєднання яких немовби утворюються «основні елементи»—земля, вода, повітря, вогонь, метали тощо) додали також горючість (сірка), металічність (ртуть) і розчинність (сіль). У XVIII ст. робились спроби звести всі хімічні перетворення до деякої газоподібної матерії, невагомої і невловимої речовини—флогістону. Теорія флогістону пояснювала процеси горіння та окиснення тіл втратою ними флогістону. В цей період було відкрито більшість газів, головна заслуга теорії флогістону полягала в тому, що вона дала змогу звільнитися від застарілих уявлень. Однак, вона не змогла пояснити нові відкриття, кількість яких у той період зростала великими темпами, і тому стала на перешкоді розвитку науки.

Період розвитку хімії до XVIII ст. можна назвати передісторією хімічної

науки. Науковою хімія стала лише після запровадження наукового підходу до вивчення речовин і створення першої матеріалістичної теорії. Хімія як точна наука, виникла після того, як великим російським ученим М.В. Ломоносовим були теоретично розвинені атомно-молекулярні уявлення і сформульований закон збереження маси (1748 р.)

Застосування кількісних методів дослідження, які в хімію ввів Ломоносов, було характерним і для праць талановитого французького вченого А.Л. Лавуазьє, який розробив **кисневу теорію горіння**, що послужила поштовхом для дальшого розвитку хімії.

Закон збереження маси, відкритий М.В. Ломоносовим, має велике значення для науки взагалі, і для хімії зокрема. Цей закон не допускав ідеалістичного тлумачення різних хімічних перетворень і заперечував існування нематеріальних (невагових) елементів-якостей. Закон збереження маси започаткував кількісний аналіз, завдяки чому стало можливим вивчення кількісного складу речовин.

М.В. Ломоносов на основі фізичних і математичних методів створив логічно гармонійну й експериментально обґрунтовану атомістичну теорію. Праці М.В. Ломоносова послужили тому, що центром уваги вчених став атом.

Маса атомів, їхні властивості, здатність реагувати між собою з утворенням складних частинок (молекул), внутрішній зв'язок між атомами—об'єкти досліджень хімії XIX ст.

Перші уявлення про валентність почали формуватись у середині XIX ст. У галузі вивчення структури молекул великих успіхів досягнув видатний російський вчений О.М. Бутлеров — засновник теорії хімічної будови органічних сполук.

Важливий період у розвитку атомістики завершив Д.І. Менделєєв, поклавши в основу своїх геніальних узагальнень поняття про неподільність атома. Дальший розвиток науки дав змогу, спираючись на періодичний закон, пізнати будову речовини глибше, ніж не було можливо за життя Д.І. Менделєєва. Розроблена в XX ст. теорія будови атома дала періодичному закону і пе-

ріодичній системі елементів нове, глибше висвітлення.

Відкриття явища радіоактивності послужило поштовхом для вивчення будови «неподільної» частинки—атома. В двадцятих роках ХХ ст. була переконливо підтверджена двоїста природа електронів: вони вели себе одночасно як частинки і як хвилі. Завдяки відкриттю нейтронів та інших елементарних частинок виникла ще одна галузь хімії—хімія ядерних процесів.

3 Значення хімії

Нині досягнення хімії настільки великі, що, практично, немає такої сполуки, яку б не змогли синтезувати хіміки, знаючи її структурну формулу. Сучасна хімія нерозривно пов'язана з фізичними уявленнями про будову атома і молекули. Основними методами хімічних досліджень нині є термодинамічний, який дає змогу передбачити принципову можливість перебігу реакції і визначає умови рівноваги; структурний, що дає змогу встановити внутрішню будову кристалів і молекул; квантово-хімічний, що пов'язує фізичну природу атомів і молекул з їхніми властивостями.

Хімія в житті людей відіграє винятково важливу роль. Вона забезпечує ріст матеріальних благ, синтез нових важливих матеріалів. Немає жодної галузі виробництва, де б не застосовувалася хімія чи її продукція. Піддаючи хімічній переробці природну сировину, добувають різноманітні промислові, сільськогосподарські, побутові вироби. А для цього потрібно знати хімічні закони перетворення речовин. Розвиток хімічної промисловості—одна з найважливіших умов технічного прогресу. Хімічна промисловість виробляє синтетичні хімічно і корозійно стійкі полімерні матеріали, кількість яких зростає щоденно. Вони використовуються у промисловості, на транспорті, в будівництві, сільському господарстві, медицині, побуті тощо. Завдяки хімії створено високоефективне штучне хімічне паливо, конструкційні матеріали, різні термостійкі матеріали, надтверді і некородуючі сплави. З розвитком хімії, зокрема з розробкою методів виявлення і визначення кількісного вмісту окремих мікроелементів у тканинах живих організмів, тісно пов'язаний

розвиток медицини. Завдяки успіхам хімії створюються не тільки різноманітні ліки, а й виготовляються заміники крові, деякі штучні органи. Не може обійтись без хімії і сучасне сільське господарство, яке зобов'язує агрохімічні служби підвищити відповідальність за ефективне використання мінеральних добрив та інших засобів хімізації сільського господарства. Відповідальні завдання висуває перед хімічною наукою проблема охорони довкілля. Це, насамперед, створення безвідходних хімічних виробництв, розробка радикальних методів хімічного аналізу та очистки стічних і промислових вол. Усе прогресивне людство надає цим питанням першочергового значення.

4 Хімія і пожежна безпека

Одними з важливіших питань для фахівців з пожежної безпеки є питання виникнення, розвитку та припинення горіння.

Горіння – це фізико-хімічний процес для якого характерні три ознаки: хімічне перетворення, виділення тепла та випромінювання світла.

Два з цих питань - це предмет вивчення хімічної науки. При вивченні спеціальних дисциплін: "Основи теорії розвитку та припинення горіння", "Термодинаміка та теплопередача", "Будівельні матеріали та їх поведінка в умовах високих температур", "Металеві та дерев'яні конструкції та їх поведінка в умовах високих температур", "Залізобетонні конструкції та їх поведінка в умовах високих температур" потрібно знати номенклатуру органічних та неорганічних речовин, основні уявлення про властивості речовин, володіти знаннями з хімічної термодинаміки та кінетики, знати властивості розчинів. Тому для фахівців з пожежної безпеки хімія є не тільки загальноосвітньою дисципліною, а і базовою дисципліною, яка в значній мірі визначає рівень підготовки спеціаліста.

Після засвоєння матеріалу першого семестру треба вміти записувати рівняння реакцій горіння речовин у повітрі, проводити розрахунки розходу повітря на горіння, визначати склад продуктів горіння, проводити розрахунки теплових ефектів реакцій, з'ясувати, які фактори впливають на швидкість

реакцій горіння. Також хімія закладає теоретичну базу під вибір різних засобів гасіння: вогнегасних порошоків, пін, розчинів різних речовин у воді, газів та інше.

Після вивчення матеріалу другого семестру курсантам треба знати хімічні властивості органічних та неорганічних речовин, в першу чергу тих, що відносяться до горючих або використовуються при гасінні. Крім того, в курсі хімії будуть розглянуті питання, пов'язані з впливом підвищених температур на властивості будівельних та конструкційних матеріалів, захистом органів дихання від отруйних речовин, що утворюються під час горіння.

5 Основні поняття та закони хімії

У розвитку хімії велику роль відіграло атомно-молекулярне вчення, яке відрізнялося від попередніх теорій своєю логікою. Основи атомно-молекулярного вчення вперше були викладені М.В. Ломоносовим (1741р.) у праці «Елементи математичної хімії». В основі цього вчення лежить принцип дискретності речовини: будь-яка речовина складається з окремих, дуже малих частинок. Відмінність між речовинами зумовлена відмінністю між їхніми частинками: частинки однієї речовини однакові, частинки різних речовин — різні.

Частинки речовини перебувають у безперервному русі за будь-яких умов. Для більшості речовин такими частинками є молекули.

Молекула — це найменша частинка речовини, яка має сталий склад і здатна зберігати основні хімічні властивості цієї речовини.

Молекули простих речовин складаються з атомів одного хімічного елемента, а молекули складних речовин — з атомів різних елементів.

Атом — це найменша хімічно неподільна частинка хімічного елемента, яка зберігає його хімічні властивості.

До складу молекул може входити різне число атомів, наприклад, молекули газів (крім інертних) в основному, складаються з двох атомів, а молекули білків — з сотень тисяч атомів.

Розміри атомів виражаються величинами порядку десятих часток нанометра (10^{-10} м). Абсолютні маси атомів і молекул дуже малі: маса атома найлегшого елемента (Гідрогену) становить $1,67 \cdot 10^{-24}$ г, а маса атома одного з найважчих елементів—Плюмбуму— $3,4 \cdot 10^{-22}$ г. Зрозуміло, що такими величинами оперувати незручно, тому в розрахунках використовують не абсолютні значення мас атомів, а відносні.

Один з основних законів хімії — **закон збереження маси** — відкритий і експериментально підтверджений великим російським вченим М.В. Ломоносовим у 1748 р. Цей закон можна сформулювати так:

Маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися внаслідок реакції.

В 1789 р. закон збереження маси незалежно від М.В. Ломоносова відкрив французький хімік А.Л. Лавуазьє, який довів, що під час реакції залишається сталою не тільки загальна маса речовини, а й маса кожного з елементів речовин, що взаємодіють.

Закон збереження маси став науковою основою для створення перших понять хімії, для відкриття нових законів. Завдяки цьому закону М.В. Ломоносов і А.Л. Лавуазьє дали перші уявлення про хімічні елементи та різні види речовин.

Видатний російський фізик П.М. Лебедєв експериментально довів, що світло здатне чинити тиск, його можна розглядати як один із видів матерії. Подібні досліди нашо вхнули великого німецького фізика А. Ейнштейна на думку, що між масою тіла m і його енергією E існує зв'язок:

$$E = mc^2,$$

де c — швидкість світла.

Отже, рівняння Ейнштейна є математичним виразом **закону збереження маси й енергії** — одного з основних законів сучасної фізики, який іноді називають **законом еквівалентності маси й енергії**. Згідно з цим законом,

Зміні маси на величину Δm відповідає цілком певна зміна енергії.

Невеликі зміни маси повинні викликати значні енергетичні ефекти, оскільки множник c дорівнює $9 \cdot 10^{16}$ (швидкість світла становить $3 \cdot 10^8$ м/с). Невеликі енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні реакції, не можуть привести до помітних змін мас речовин, тому під час перевірки закону збереження маси на хімічних реакціях завжди підтверджувалася його справедливість.

Завдяки відкриттю закону збереження маси в кінці XVIII ст. в хімії міцно укорінилися кількісні методи дослідження, було вивчено кількісний склад багатьох речовин, відомий французький хімік Ж.Пруст відкрив **закон сталості складу**, який формулюється так:

Кожна індивідуальна молекулярна сполука має сталий якісний і кількісний склад незалежно від способу її добування.

З відкриттям цього закону хімічною сполукою почали називати будь-яку індивідуальну складну речовину, що має сталий склад. Проте із закону сталості складу не можна зробити висновок, що одному й тому самому кількісному складу відповідає одна сполука. Закон сталості складу не є загальним, він має істотні обмеження. Наприклад, для сполук, що мають молекулярну будову, цей закон справджується цілком, а для сполук з іншою будовою відомо багато, що мають не сталий, а змінний склад. Так, вивчаючи сплави металів, видатний російський вчений М.С. Курнаков на початку XX ст. виявив сполуки змінного складу; в 30-х роках XX ст. виявлено такі самі сполуки серед оксидів, сполук металів з Сульфуром (сульфідів), Нітрогеном (нітридів), Карбоном (карбідів), Гідрогеном (гідридів).

Після відкриття ізоотопів з'ясувалось, що із зміною ізоотопного складу елемента змінюється і масовий склад сполуки. Так, важка вода містить близько 20% Гідрогену, а звичайна—лише 11%. Отже, співвідношення між масами елементів, що входять до складу певної речовини, сталі лише за умови сталості ізоотопного складу цих елементів.

Видатний англійський хімік і фізик Дж. Дальтон, вивчаючи сполуки, утворені одними й тими самими елементами, відкрив у 1803 р. закон **кратних відношень**:

Якщо два елементи утворюють один з одним кілька сполук молекулярної будови, то на одну й ту саму кількість одного з них припадають такі кількості іншого, які відносяться між собою як невеликі цілі числа.

Проте закон кратних відношень (як і закон сталості складу) не є загальним і також має свої обмеження. Для сполук з немолекулярною структурою масові кількості одного елемента, що припадають на одну й ту саму кількість іншого, можуть відноситись як дробові числа. Наприклад, Титан може утворювати сполуку, в якій число атомів Гідрогену коливається від 1 до 2 атомів на 1 атом Титану: формула цієї сполуки записується у вигляді TiH_{1-2} .

Змінність складу характерна для сполук танталу з селеном $TaSe_{1.75-2.5}$, Титану з Карбоном $TiC_{0.6-1}$. Такі формули відображають не склад молекули, а лише межі складу молекули речовини. Зрозуміло, що в цьому разі закон кратних відношень буде неприйнятний.

Отже, поряд із сполуками із сталим (дискретним) складом, що на честь вченого Дж. Дальтона, який відкрив закон перервності складу, називаються **дальтонідами**, існують сполуки із змінним (безперервним) складом — **бертоліди**, які досліджував французький хімік К.Л. Бертолле.

Закон кратних відношень відображає перервність молекулярного складу сполук. Завдяки відкриттю цього закону виявлено дискретну будову речовин.

За одиницю вимірювання маси атомів англійський фізикохімік Дж. Дальтон запропонував прийняти масу атома найлегшого елемента — Гідрогену.

Дещо пізніше шведський хімік і мінералог Й.Я. Берцеліус за елемент порівняння запропонував взяти Оксиген, прийнявши масу його атома за 100. З 1960 р. вважають, що відносна атомна маса Оксигену дорівнює 16, а атомна маса Гідрогену—1,008.

До 1960 р. існувало дві шкали атомних мас: фізична і хімічна. В основу фізичної шкали було покладено значення атомної маси нукліда Оксигену ^{16}O , що чисельно дорівнює 16, а в основу хімічної шкали — значення атомної маси природного Оксигену, який є сумішшю різних нуклідів, що чисельно також дорівнює 16. У 1960 р. Міжнародна спілка теоретичної і прикладної фізики, а в

1961 р. Міжнародна спілка теоретичної і прикладної хімії (IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry) прийняли нову, єдину шкалу атомних мас, за якою маси атомів і молекул порівнюють із 1/12 маси нукліда Карбону ^{12}C . Це зумовлено тим, що в цьому разі відносні атомні маси елементів набувають значень, найближчих до цілих чисел.

Відносною молекулярною M_r (або атомною A_r) масою речовини називають відношення маси молекули (або атома) m_0 даної речовини до 1/12 маси атома Карбону-12 $m_0(\text{C})$;

Символ M_r , запропонований ІЮПАК, свідчить про відносний характер молекулярної маси (r — relative — відносний).

Нині відносні атомні маси всіх хімічних елементів визначено досить точно. Додавши відносні маси атомів, які входять до складу молекули тієї чи іншої речовини, можна обчислити відносну молекулярну масу цієї речовини.

Визначення молекулярних мас.

Найпершими були визначені молекулярні маси газоподібних речовин. Для визначення відносної молекулярної маси речовини слід знайти молярну масу, що чисельно дорівнює їй.

Найпростіший метод визначення молекулярних мас речовин ґрунтується на **законі Авогадро:**

однакові об'єми різних газів за одних і тих самих умов містять однакове число молекул.

Отже, маси однакових об'ємів двох різних газів m_1 і m_2 відносяться одна до одної як молекулярні або молярні маси цих газів, тобто

$$m_1/m_2 = M_{r1}/M_{r2}$$

де M_{r1} і M_{r2} — відповідно відносні молекулярні маси двох газів.

Відношення m_1/m_2 показує, у скільки разів один газ важчий за інший за одних і тих самих умов. Це відношення називається відносною густиною

першого газу за другим і позначається літерою D:

$$D = M_{r1}/M_{r2},$$

Звідси:

$$M_{r1} = D M_{r2}$$

Молекулярна маса газу дорівнює добутку його густини відносно іншого газу на молекулярну масу цього газу.

Для розрахунків молярних мас газоподібних речовин можна використовувати **рівняння Клапейрона – Менделєєва:**

$$PV = (m/M)RT$$

де **P** – тиск, Па; **V** – об'єм, м³; **m** – маса, г; **M** – молярна маса, г/моль; – температура, К; **R** – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/(моль К).

В деяких випадках зручно користуватися **об'єднаним газовим законом:**

$$PV/T = \text{const (для заданої маси газу),}$$

$$\text{або } P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2,$$

$$\text{або } PV/T = P_0V_0/T_0$$

де $P_0 = 101,3$ кПа; $T_0 = 273$ К.

6 Моль – одиниця кількості речовини

Чим більше атомів або молекул міститься в речовині, тим більша її маса. Число молекул у макроскопічних тілах надзвичайно велике, тому прийнято зазначати не абсолютне число атомів і молекул, а відносне. Число молекул або атомів у даній речовині прийнято порівнювати з числом атомів, що містяться у 0,012 кг Карбону. Відносне число атомів і молекул у речовині характеризують фізичною величиною, яка називається кількістю речовини.

Кількість речовини ν — це відношення числа молекул N , що містяться в даній речовині, до числа N_A атомів у 0,012 кг карбону:

$$v = N/N_A$$

Якщо речовина складається з окремих атомів, які не сполучені в молекули, то під числом молекул слід розуміти число атомів. Кількість речовини виражається в молях.

Моль — це така кількість речовини, яка містить стільки молекул, атомів, йонів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у 0,012 кг нукліда Карбону ^{12}C .

Якщо, наприклад, кількість речовини дорівнює 2 моль, то це означає, що число молекул у речовині в 2 рази більше, ніж число атомів у 0,012 кг нукліда Карбону ^{12}C .

Застосовуючи поняття «моль», потрібно в кожному конкретному випадку зазначати, про які саме структурні одиниці йдеться. Наприклад, слід розрізняти поняття “моль атомів Н”, “моль молекул H_2 ”, “моль йонів H^+ ”.

Число структурних одиниць, що міститься в одному молі будь-якої речовини, називають числом Авогадро

Число Авогадро становить $6,02 \cdot 10^{23}$.

Крім відносної молекулярної маси M_r , у хімії та фізиці широко застосовують поняття “молярна маса M ”.

“Молярною масою” називають масу речовини, взятої в кількості один моль.

$$M = m/v$$

Треба мати на увазі, що чисельно молекулярна і молярна маса однакові, але мають різні розмірності (відносна молекулярна маса безрозмірна, молярна маса має розмірність г/моль).

Вивчаючи реакції між газами і проводячи кількісні дослідження, французький вчений Ж. Л. Гей-Люссак зробив узагальнення, відоме під назвою **закону простих об'ємних відношень**, або «хімічного» закону Гей-Люссака:

За однакових умов об'єми газів, що вступають у реакцію, відносяться один до одного, а також до об'ємів газоподібних продуктів реакції як невеликі цілі числа.

Так, під час взаємодії 3 об'ємів водню і 1 об'єму кисню утворюється 2 об'єми водяної пари.

Цей закон привернув загальну увагу хіміків, які намагались пояснити простоту об'ємних співвідношень газів, атоми яких сполучаються між собою.

Найбільш послідовно і досконало дослідив газові реакції італійський фізик А. Авогадро, що дало йому змогу зробити нові теоретичні узагальнення. В 1811 р. він ввів поняття молекули і сформулював свою знамениту гіпотезу, яка після експериментальної перевірки перетворилася на закон.

Закон Авогадро: в однакових об'ємах різних газів за однакових умов (температури та тиску) міститься однакове число молекул.

Вводячи поняття молекули, А. Авогадро не відкидав поняття «атом». Закон Авогадро узгоджувався з фактами, які привели до відкриття закону простих об'ємних відношень, дав змогу зробити висновок про число атомів у молекулах газів, відіграв велику роль у визначенні атомної маси елементів і молекулярної маси речовин.

Згідно з законом Авогадро, однакове число молекул різних газів за однакових умов займає один і той самий об'єм. Виходячи з того, що в 1 моль, будь-якої речовини міститься однакове число частинок, які в газоподібному стані займають за певних температури та тиску однакові об'єми, неважко обчислити об'єм 1 моля газоподібної речовини за нормальних умов (101 325 Па, 0 °С). Наприклад, відомо, що маса 1 л кисню за нормальних умов становить 1.43 г. Щоб знайти об'єм 1 моль кисню, складемо і розв'яжемо пропорцію

$$1,431 \text{ г} \quad \text{—} \quad 1 \text{ л}$$

$$32 \text{ г (1 моль)} \quad \text{—} \quad x \text{ л}$$

$$X = (32 \text{ г} \cdot 1 \text{ л}) / 1,43 = 22,4 \text{ л}$$

Обчислення молярного об'єму інших газів (водню, вуглекислого газу тощо)

показали, що ця величина стала. Отже,

моль будь-якого газу за нормальних умов займає об'єм 22,4 л. Цей об'єм називається молярним об'ємом газу.

РОЗДІЛ 1

ТЕМА 1. БУДОВА АТОМА

План.

1. Будова атома, атомне ядро.
2. Квантово – механічні уявлення. Квантові числа.
3. Порядок заповнення атомних орбіталей. Будова електронних оболонок.

1 Будова атома, атомне ядро

В кінці минулого століття було встановлено ряд фактів, які свідчили про складність будови атомів. Це, насамперед, відкриття електрона англійським фізиком Дж. Томсоном у 1897 р., встановлення факту, що електрони можна вилучити з будь-якого елемента; їх випускають багато речовин під час нагрівання, освітлення, рентгенівського опромінювання, а також встановлення того, що електрони є переносниками електричного струму в металах. Отже, електрони є в атомах усіх елементів.

Електрон — це елементарна частинка з найменшим негативним електричним зарядом, який тільки може існувати ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл); маса електрона дорівнює $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг.

Атом електронейтральний. Отже, крім електронів в атомах повинні бути позитивно заряджені частинки.

Велику роль у розвитку теорії будови атома відіграло відкриття явища радіоактивності, вперше виявленого у сполук Урану французьким фізиком А. Беккерелем у 1896 р. А в 1898 р. Марія Кюрі-Склодовська та П'єр Кюрі відкрили в уранових рудах два нових радіоактивних елементи — Полоній і

Радій, які мали більшу радіоактивність, ніж Уран і Торій.

Радіоактивність — це явище випромінювання деякими елементами невидимих промінів, здатних проникати крізь різні речовини, в тому числі й метали, засвічувати фотоплівку, йонізувати гази.

У вивченні радіоактивності велика заслуга видатного англійського фізика Е. Резерфорда, який у 1899 р. довів, що радіоактивне випромінювання неоднорідне—під дією магнітного поля воно поділяється на три пучки: α -, β -, γ - промені. Ці промені відрізняються за проникною здатністю, а також за здатністю до взаємодії з електричним полем.

α - промені—це потік позитивно заряджених частинок, маса яких дорівнює масі атома Гелію, а заряд цих частинок вдвічі більший, ніж заряд електрона.

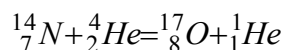
β - промені—це потік електронів, швидкість їх руху \approx близькою до швидкості світла.

γ - промені—жорсткі електромагнітні коливання, подібні до рентгенівських променів, вони мають дуже велику проникну здатність. Вивчення радіоактивності підтвердило складність будови атомів. У 1903 р. англійський фізик Дж. Томсон запропонував модель будови атома. Згідно з цією моделлю атом складається з позитивного заряду, рівномірно розподіленого по всьому об'єму атома, та електронів, що коливаються всередині цього заряду.

Видатний англійський фізик Е. Резерфорд з метою перевірки гіпотези Дж. Томсона виконав серію дослідів з розсіювання α - частинок тонкими металевими пластинками. На базі цього дослідів Резерфорд запропонував ядерну (планетарну) модель будови атома, згідно з якою **атом складається з маленького за розміром позитивно зарядженого ядра, в якому засереджена майже уся маса, та електронів**, що обертаються навколо ядра. Сумарний негативний заряд електронів чисельно дорівнює позитивному заряду ядра. Діаметр ядра у 10000 – 100000 разів менший, ніж діаметр атома в цілому.

Незважаючи на дуже малий розмір, ядра атомів також подільні. Відкриття радіоактивності підтвердило складність будови не тільки атомів, а й їхніх ядер. У 1903р. Е. Резерфорд і Ф. Содді запропонували теорію радіоактивного

розпаду, яка докорінно змінила старі погляди на будову атомів. Згідно з цією теорією, радіоактивні елементи самочинно розпадаються з випусканням α - або β -частинок й утворенням атомів нових елементів, хімічно відмінних від вихідних. При цьому зберігається стабільність маси як вихідних атомів, так і тих, що утворились внаслідок перебігу процесу розпаду. Е. Резерфорд у 1919 р. вперше дослідив штучне перетворення ядер. Під час бомбардування атомів Нітрогену α -частинками він виділив ядра атомів Гідрогену (протони) й атоми нукліда Оксигену $^{17}_8O$. Такі перетворення називають ядерними реакціями, оскільки з ядер атомів одного елемента утворюються ядра атомів інших елементів. Ядерні реакції записують за допомогою рівнянь. Так, розглянуту вище ядерну реакцію можна записати так:



Визначення явища радіоактивності можна дати, використавши поняття про ізотопи:

Радіоактивністю називається самочинне перетворення нестійких ядер атомів одного хімічного елемента на ядра атомів іншого елемента, яке супроводжується випусканням елементарних частинок.

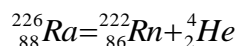
Радіоактивність, яку виявляють ізотопи елементів, що існують у природі, називається природною радіоактивністю.

Тривалість життя радіоактивного нукліда характеризують **періодом піврозпаду**, тобто таким проміжком часу, протягом якого розпадається половина початкової кількості цього нукліда. Наприклад, період піврозпаду Радону становить 3,85 доби, Радію — 1620 років, Урану — 4,5 мільярда років.

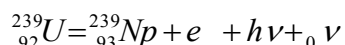
Відомі такі типи радіоактивних перетворень: α -розпад, β -розпад, спонтанний (самочинний) поділ ядер. Ці типи радіоактивних перетворень супроводжуються випусканням α -частинок, електронів, позитронів, γ -випромінювання.

У процесі α -розпаду ядро атома радіоактивного елемента випускає ядро атома Гелію 4_2He , внаслідок чого заряд ядра атома вихідного радіоактивного елемента зменшується на дві одиниці, а масове число — на чотири. Наприклад,

перетворення атома Радію на атом Радону можна записати рівнянням:



Ядерну реакцію β -розпаду, що супроводжується випусканням електронів, позитронів або захопленням орбітальних електронів, також можна записати рівнянням:



де e – електрон;

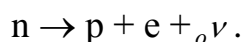
$h\nu$ —квант γ - випромінювання;

${}_0^0\nu$ -антинейтрино (елементарна частинка, маса спокою якої і заряд дорівнюють нулю).

Можливість β -розпаду пов'язана з тим, що, згідно з сучасними уявленнями, нейтрон може перетворюватись за певних умов на протон, випускаючи при цьому електрон та антинейтрино. **Протон і нейтрон** — два стани однієї й тієї самої ядерної частинки — **нуклона**. Цей процес можна зобразити схемою



або

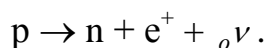


У процесі β - розпаду атомів радіоактивного елемента один із нейтронів, що входить до складу ядра атома, випускає електрон та антинейтрино, перетворюючись на протон. У цьому разі позитивний заряд ядра збільшується на одиницю. Такий вид радіоактивного розпаду називається електронним, β -розпадом (β^- -розпадом).

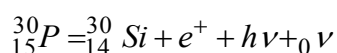
Отже, якщо ядро атома радіоактивного елемента випускає одну α -частинку, утворюється ядро атома нового елемента з протонним числом на дві одиниці меншим, а при випусканні β -частинки — ядро нового атома з протонним числом на одиницю більшим, ніж у вихідного. У цьому і полягає суть закону зміщення Содді—Фаянса.

Ядра атомів деяких нестабільних ізотопів можуть випускати частинки, що мають позитивний заряд $+1$ і масу, близьку до маси електрона. Ця частинка

називається позитроном. Отже, можливе перетворення протона на нейтрон згідно зі схемою: Протон \rightarrow Нейтрон + Позитрон + Нейтрино, або



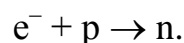
Перетворення протона на нейтрон спостерігається лише в тому разі, коли нестабільність ядра викликана надлишковим вмістом у ньому протонів. Тоді один із протонів перетворюється на нейтрон, а позитрон і нейтрино, що виникають при цьому, вилітають за межі ядра; заряд ядра зменшується на одиницю. Наприклад:



Такий тип радіоактивного розпаду називається позитронним β^+ -розпадом (β^+ – розпадом).

Отже, внаслідок β^+ -розпаду ядра атома радіоактивного елемента утворюється атом елемента, зміщеного на одне місце вправо (β^+ -розпад) або вліво (β^- -розпад) від вихідного радіоактивного елемента.

Зменшення заряду ядра радіоактивного атома на одиницю може бути викликане не тільки β^+ -розпадом, а й електронним захопленням, внаслідок чого один із електронів найближчого до ядра електронного шару (К-шару, зрідка L- або M-шарів) захоплюється ядром. Цей електрон з одним із протонів ядра утворює нейтрон:



Теорію будови ядра атома розробили у 30-х роках ХХ ст. українські вчені Д.Д. Іваненко та Є.М. Гапон, а також німецький вчений В. Гейзенберг. Згідно з цією теорією,

Ядра атомів складаються з позитивно заряджених протонів та електронейтральних нейтронів.

Відносні маси цих елементарних частинок майже однакові (маса протона – 1,00728, маса нейтрона – 1.00866). Протони і нейтрони (нуклони) утримуються в ядрі дуже міцними ядерними силами. Ядерні сили діють тільки на дуже малих

відстанях порядку 10^{-15} м.

Енергію утримування нуклонів можна обчислити за законом Ейнштейна: $E=\Delta mc^2$. При цьому слід виходити з так званого дефекту мас (Δm), тобто зменшення маси ядра порівняно з сумою мас нейтронів і протонів, що входять до його складу. Так, маса ядра атома нукліда Гелію дорівнює 4,001506, в той час як сума мас двох протонів і двох нейтронів становить 4,031882 ($2 \cdot 1,007276 + 2 \cdot 1,008665$), тобто під час утворення ядра атома Гелію дефект маси досягає (0,030376), а під час утворення 1 моль ядер атомів Гелію – $3 \cdot 10^{-5}$ кг.

Отже, скориставшись законом Ейнштейна і беручи до уваги, що під час утворення ядра атома Гелію з двох протонів та двох нейтронів маса зменшується на 0,030376, знайдемо енергію, що виділяється при цьому. Вона дорівнюватиме 28,2 МеВ. Під час утворення одного моля ядер атомів Гелію з протонів і нейтронів виділяється $3 \cdot 10^{-5} \cdot (3 \cdot 10^{-8})^2 = 2,7 \cdot 10^{11}$ Дж енергії. Ця кількість енергії приблизно дорівнює тій кількості, яку виробляє протягом години Дніпрогес. Отже, енергія зв'язку нуклонів у ядрі атома дуже велика, вона в мільйони разів перевищує енергію зв'язку атомів у молекулі. Ось чому під час хімічних реакцій речовин ядра атомів не змінюються.

Енергія, що виділяється під час утворення ядра з протонів і нейтронів, називається **енергією зв'язку** ядра і характеризує його стабільність.

Властивості ядер атомів зумовлені здебільшого їх складом – числом протонів і нейтронів. Відомо, що число протонів характеризує заряд ядра і належність атома до даного хімічного елемента. Іншою важливою характеристикою ядра є масове число A , яке дорівнює сумі чисел протонів Z та нейтронів N , що входять до складу ядра:

$$A = Z + N.$$

Атоми, що містять однакове число протонів Z , але різне число нейтронів N , називаються **ізотопами**. Атоми, що містять різне число протонів Z і нейтронів N , але однакове число нуклонів (відповідає масовому числу A), називаються **ізобарами**. Атоми, що містять однакове число нейтронів N , але різне число протонів Z , а, отже, й різне число нуклонів, називаються **ізотонами**.

Вважають, що в ядрах атомів нуклони розміщуються шарами, які можуть бути заповненими, і, отже, стійкими, і незаповненими — нестійкими. Якщо в ядерних шарах розміщено 2, 8, 14, 20, 28, 50 або 82 протони або нейтрони, то такі шари називаються заповненими, а наведені числа нуклонів — "магічними". Такі ядра характеризуються підвищеною міцністю.

Крім **оболонкової**, існують ще дві теорії будови ядра: **краплинна**, в якій ядро розглядається як краплина рідини, що включає менші краплини, та узагальнена теорія, яка поєднує в собі дві перші.

Спонтанним поділом називається самочинний розпад ядер атомів важких елементів на два або більше число ядер атомів елементів, розміщених у середній частині періодичної системи. Елементи, розміщені наприкінці періодичної системи, не мають стабільних ізотопів. Вони зазнають радіоактивного розпаду і перетворюються на нові елементи. Якщо новоутворений елемент теж радіоактивний, він розпадатиметься з утворенням третього, четвертого і т. д. елемента, доки не утворяться атоми стабільного нукліда. Ряд елементів, що утворилися один з одного внаслідок такого розпаду, називається радіоактивним рядом. Наприклад, ряд Урану, що включає вихідний, проміжні і кінцевий продукти розпаду, починається з радіоактивного ${}^{238}_{92}\text{U}$ (з періодом піврозпаду $T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ років) і закінчується стабільним нуклідом ${}^{206}_{82}\text{Pb}$.

Відомо чотири радіоактивних ряди, і всі вони пов'язані з актиноїдами; ряд Торію, ряд нептунію, ряд Урану — Радію і ряд Урану—актинію.

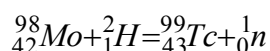
Штучна радіоактивність.

Штучна радіоактивність була відкрита в 1933 р. І. Кюрі і Ф. Жоліо-Кюрі, які виявили, що під час бомбардування ядер деяких легких атомів (елементи Бор, Магній, Алюміній тощо) α -частинками вони випускають позитрони.

Розділ хімії, що вивчає радіоактивні елементи та їхні властивості, називається радіохімією. Для здійснення ядерної реакції частинка, що бомбардує ядра атомів, повинна мати велику енергію. Існують спеціальні установки (циклотрони, синхрофазотрони та інші прискорювачі), які дають змогу нада-

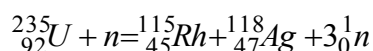
вати елементарним та іншим частинкам енергію, достатню для здійснення ядерних реакцій. В ядерних реакціях використовуються пучки нейтронів, що виникають у процесі роботи ядерних реакторів, а також α -частинки, протони, дейтрони. Ядерні реакції можна здійснювати також, використовуючи опромінювання (γ -проміння).

У 1937 р. в результаті проведення ядерної реакції бомбардування нукліда Молибдену-98 ядрами Дейтерію вперше вдалося добути невідомий раніше елемент з протонним числом 43, який був названий Технецієм Tc:



Вирішальну роль у розвитку ядерної хімії відіграло відкриття у 1939 р. поділу ядер атомів Урану нейтронами з виділенням колосальної енергії. Це відкриття започаткувало атомну енергетику і забезпечило широке застосування радіоактивних ізотопів і радіоактивного випромінювання в різних галузях науки, медицини, сільського господарства і промисловості.

Для атомної енергетики дуже важливою сировиною є Уран, особливо нуклід Уран-235, вміст якого у природній Урановій руді досягає 0,7 %. Захоплюючи нейтрони, ядра атомів Урану-235 розпадаються на два осколки з приблизно однаковими масами. Під час цього розпаду випускається кілька нейтронів—вторинні нейтрони і виділяється величезна кількість енергії. Наприклад, під час розпаду ядер атомів 1 г Урану-235 виділяється $75 \cdot 10^9$ Дж енергії. Розпад ядер атомів Урану-235 супроводжується випусканням більшого числа нейтронів, ніж їх затрачено:

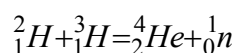


тому за наявності достатньої маси (критичної маси) ${}_{92}^{235}\text{U}$ реакція розпаду набуває **ланцюгового характеру**, тобто вторинні нейтрони можуть захоплюватися іншими ядрами Урану-235 і, в свою чергу, спричиняти їх розпад, що призведе до лавиноподібного збільшення числа окремих актів реакції. Для підтримання безперервного процесу розпаду маса шматка Урану-235 повинна бути не меншою, ніж критична маса. В невеликому шматку Урану

ланцюгова реакція може обірватися, оскільки деякі вторинні нейтрони вилітатимуть за межі шматка Урану, не встигнувши зіткнутися з ядром атома нукліда, здатного до розпаду.

У разі неконтрольованого розпаду Урану ланцюговий процес може набути характеру вибуху (на цьому ґрунтується дія атомних бомб). Щоб керувати реакцією розпаду Урану, слід регулювати швидкість процесу зміною числа нейтронів. Для цього застосовують спеціальні стержні, що поглинають зайві нейтрони.

Джерелом енергії може служити також ядерний синтез, наприклад, синтез ядер атомів Гелію з ядер атомів Дейтерію і Тритію:



Внаслідок перебігу цієї реакції на кожен грам реакційної суміші виділяється $35 \cdot 10^{10}$ Дж енергії, тобто майже в 5 разів більше, ніж під час розпаду 1 г Урану-235. Проте, щоб забезпечити перебіг цієї реакції, потрібно досягти температури понад 1 млн. градусів. Нині вдалося здійснити тільки некеровану термоядерну реакцію синтезу ядер атомів Гелію, яка призводить до вибуху величезної сили (на цьому ґрунтується дія водневих бомб). У багатьох країнах ведуться дослідження в напрямку розробки керованого термоядерного процесу. Якщо це завдання буде успішно вирішено, то це буде новий принциповий крок в забезпеченні людства енергією.

2 Квантово – механічні уявлення. Квантові числа

Розвинута Е. Резерфордом ядерна модель будови атома була великим кроком вперед у розвитку теорії будови атома, однак вона не могла пояснити багатьох фактів, зокрема характеру розподілу електронів навколо ядра, а іноді й суперечила твердо встановленим фактам. Так, допускаючи коливання електронів, що обертаються навколо ядра, гіпотеза Е. Резерфорда не змогла пояснити специфіку електронів. Якщо прийняти ядерну модель будови атома за істину, то електрони під час обертання навколо ядра повинні поступово втра-

чати енергію і через деякий час падати на ядро, внаслідок чого атом припинив би своє існування. Цей висновок суперечить реальним властивостям атомів, які є стабільними утвореннями. До того ж постійне випромінювання енергії електронами під час їх обертання навколо ядра повинно привести до утворення суцільного спектра, а не лінійчастого, який спостерігався насправді. Отже, електрон, обертаючись навколо ядра, енергію не випромінює.

Усунув слабкі сторони гіпотези Е. Резерфорда видатний датський фізик Н. Бор, який запропонував теорію, що узгоджувала положення ядерної моделі будови атомів з характерними для них лінійчастими спектрами (квантова теорія світла).

Нагадаємо, що під час пропускання світла, яке випромінюється розпеченим тілом, що перебуває в твердому або рідкому стані, крізь скляну або кварцеву призму на екрані, розміщеному за призмою, з'являється суцільний спектр, видима ділянка якого—смуга з усіма барвами веселки. Це пояснюється тим, що випромінювання розпеченого твердого або рідкого тіла є електромагнітними хвилями різних частот, які неоднаково заломлюються призмою і потрапляють на різні місця екрана.

Лінійчасті спектри одержують дифракцією світла, випроміненого розпеченими газами або парою. Кожному хімічному елементу відповідає певний спектр.

Природу лінійчастих спектрів пояснив Н. Бор у 1913 р., запропонувавши теорію, що об'єднала ядерну модель будови атома з квантовою теорією світла, висунутою видатним німецьким фізиком **М. Планком**. У 1900 р. М. Планк довів, що світлова енергія випромінюється і поглинається тілами не безперервно, а періодично, дискретно, тобто окремими порціями – **квантами**. Енергія E кожної такої порції залежить від частоти випромінювання ν і визначається за так званним рівнянням Планка:

$$E=h\nu,$$

де h — **стала Планка**, що дорівнює $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж•с.

У 1905 р. А. Ейнштейн дійшов висновку, що електромагнітна (промениста)

енергія існує тільки у формі квантів і що випромінювання є потоком неподільних матеріальних частинок—фотонів. Фотону властива корпускулярно-хвильова двоїстість.

Н. Бор, ґрунтуючись на положенні квантової теорії світла про дискретну, перервну природу світла і виходячи з лінійчастого характеру атомних спектрів, дійшов висновку, що енергія електронів в атомі змінюється стрибкоподібно. Основні положення своєї теорії Н. Бор сформулював трьома постулатами:

- 1) електрони можуть обертатися навколо ядра не по будь-яких, а тільки по деяких певних колових орбітах; ці орбіти називаються стаціонарними,
- 2) електрон, що обертається по стаціонарній орбіті, не випромінює електромагнітної енергії;
- 3) випромінювання (поглинання) енергії відбувається під час стрибкоподібного переходу електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу.

Перехід електрона з однієї орбіталі на іншу супроводжується випромінюванням або поглинанням кванта енергії, що дорівнює різниці енергій атома в кінцевому і вихідному станах.

Перехід електрона з більш віддаленої орбіталі на ближчу до ядра приводить до зменшення енергії атома, при цьому виділяється енергія у вигляді кванта електромагнітного випромінювання:

$$\Delta E = h\nu.$$

Останнє рівняння дає змогу обчислити можливі частоти випромінювання, тобто розрахувати спектр атома.

Отже, теорія Бора не тільки пояснила фізичну природу атомних спектрів, а й дала змогу розрахувати їх.

Теорія Бора дала змогу пояснити і рентгенівські спектри. Оскільки частота рентгенівського проміння дуже велика, то вони, очевидно, утворюються під час переходу з орбіталі на орбіталі внутрішніх електронів.

Роль теорії Бора надзвичайно велика у вивченні електронних структур, хоч вона помилково допускала також можливість одночасного визначення положення та швидкості руху електрона навколо ядра атома. Найважливішим

здобутком цієї теорії є те, що вона дала змогу встановити зв'язок між характером розподілу електронів і лінійчастими спектрами атомів відповідних елементів. Розрахунок спектра атома Гідрогену – це блискучий успіх теорії Бора. Однак теорія Бора не була досконалою, оскільки не могла пояснити деяких важливих спектральних характеристик багатоелектронних атомів, причину різної інтенсивності ліній в атомному спектрі Гідрогену тощо.

Подальші успіхи у вивченні електронних структур атомів пов'язані з **квантовою механікою**, яка виникла на шляху поширення уявлень про **корпускулярно-хвильову** двоїстість фотона на всі об'єкти мікросвіту, в тому числі й на електрони.

Французький фізик **Луї де Бройль** у 1924 р. зробив припущення, що корпускулярно-хвильова двоїстість властива не тільки фотонам, а й електронам. Рух будь-якої матеріальної частинки можна розглядати як хвильовий процес, і для нього справедливе співвідношення:

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

де λ , m і v — відповідно довжина хвилі, маса і швидкість руху матеріальної частинки.

Хвилі, які відповідають матеріальним частинкам, що рухаються, дістали назву **хвиль де Бройля**, а наведене вище співвідношення – **рівняння де Бройля**. Проте хвилі де Бройля не є матеріальними, тобто вони не пов'язані з перенесенням речовини або енергії, а є хвилями ймовірності.

Щодо електрона, гіпотеза де Бройля була підтверджена у 1927 р. американськими вченими К.Д. Девіссоном і Л.Х. Джермером, англійським вченим Дж. Томсоном і радянським вченим П.С. Тартаковським, які незалежно один від одного встановили, що під час пропускання пучка електронів крізь дифракційні ґратки спостерігається явище дифракції, аналогічне дифракції рентгенівського проміння. Електрони у цих дослідах поводити себе як хвилі, довжини яких точно збігалися з обчисленими за рівнянням де Бройля. Хвильові властивості електронів нині широко використовуються під час вивчення

структури речовин за дифракцією електронів (метод електронграфії).

У 1925 р. німецький фізик **В. Гейзенберг** запропонував **принцип невизначеності**, згідно з яким

не можна одночасно встановити точне місце знаходження електрона в просторі і його імпульс

(імпульс, або кількість руху тіла,— це добуток маси тіла на його швидкість: $p = mv$).

Іншими словами – чим точніше визначені координати частинки, тим більш невизначеним стає її імпульс, і, навпаки, чим точніше визначено імпульс, тим більш невизначеними є координати частинки. Принцип невизначеності математично можна записати так:

$$\Delta x \Delta p_x > h/2\pi$$

де Δx — невизначеність координат частинки (значення її координат в даний момент часу); Δp_x – невизначеність імпульсу частинки в напрямку координати x .

Принцип невизначеності – це одне з основних положень квантової механіки, він також носить назву **співвідношення невизначеностей**.

Отже, у квантовій механіці **електрон одночасно розглядається як частинка і як хвиля**. Властивості електрона як частинки полягають у його здатності виявляти свою дію тільки як цілого, хвильові властивості – в особливостях його руху, дифракції та інтерференції.

Оскільки електрон виявляє властивості хвилі, це дало змогу австрійському фізику **Е. Шредінгеру**, одному із засновників квантової механіки, у 1925 р. зробити припущення, що стан електрона в атомі можна описати за допомогою **хвильової функції** $\psi(x, y, z)$ як функції трьох координат. Він вивів рівняння, що пов'язує енергію системи з її хвильовим рухом, використавши відоме у фізиці рівняння стоячої електромагнітної хвилі.

Рівняння Шредінгера – складне диференціальне рівняння, розгляд його виходить за рамки курсу хімії. Розглянемо лише кінцеві висновки, які дає

квантова механіка. Величина ψ^2 відображає густину ймовірності перебування електрона в певній ділянці простору. Квантова механіка не визнає поняття про траєкторію руху електрона (орбіту) і вводить поняття про електронний розподіл з певною хвильовою функцією, яку прийнято називати **атомною орбіталлю** (АО). Кожний електрон займає лише свою орбіталь. Основними характеристиками, що визначають рух електрона навколо ядра, є енергія та просторові особливості відповідної орбіталі.

Сукупність електронних (атомних) орбіталей, що належать одному енергетичному рівню, утворює **електронний шар**. Кожному енергетичному рівню відповідає певне **головне квантове число n** . Електрони першого К-шару, що перебувають найближче до ядра, мають головне квантове число, що дорівнює 1 ($n = 1$); для другого від ядра шару (L-шару) $n = 2$ т. д. Найбільше головне квантове число, тобто число енергетичних рівнів атома, що перебуває в незбудженому стані, дорівнює номеру періоду періодичної таблиці Д.І. Менделєєва, в якому перебуває елемент. Так, для елементів першого періоду – Гідрогену і Гелію – існує лише один основний квантовий рівень: К ($n = 1$); для елементів другого періоду є два значення головного квантового числа, тобто два енергетичні рівні: К ($n = 1$) і L ($n = 2$); для елементів третього періоду – три енергетичні рівні: К ($n = 1$), L ($n = 2$) і М ($n = 3$) і т. д. Отже, розподіл елементів за періодами тісно пов'язаний з розподілом електронів на енергетичних рівнях атомів елементів. Кожному періоду відповідає певний набір головних квантових чисел, причому кількість їх і максимальне значення n дорівнюють номеру даного періоду.

Ще однією характеристикою електрона в атомі є **орбітальне квантове число**, яке визначає енергію **енергетичного підрівня** і характеризує **форму** електронної хмари (орбіталі). Головне квантове число впливає на енергію електрона сильніше, ніж побічне. Однак слід пам'ятати, що в межах одного енергетичного рівня електрон з більшим значенням побічного квантового числа має вищу енергію, ніж електрон з меншим значенням цього числа.

Орбітальне квантове число позначають літерою **l** ; орбітальне квантове

число визначається орбітальним механічним моментом, тобто моментом кількості руху, що створюється електроном під час його обертання навколо ядра атома елемента. Воно може набувати значень тільки цілих чисел від 0 до $(n-1)$, де n – головне квантове число.

Різним значенням n відповідає різне число можливих значень l . Так, для першого енергетичного рівня можливий лише один енергетичний підрівень із значенням $l = 0$.

Для другого рівня ($n = 2$) існує два підрівня з $l = 0$ і $l = 1$. Третій рівень ($n = 3$) має три підрівні з побічними квантовими числами $l = 0, l = 1$ і $l = 2$. Взагалі число енергетичних підрівнів дорівнює номеру енергетичного рівня, тобто значенню головного квантового числа. Головне квантове число під час запису електронних формул позначається цифрами, а орбітальне буквами. Кожному значенню l відповідає така буква:

l	0	1	2	3
позначення	s	p	d	f

Відповідні орбіталі мають форми кулі (s-орбіталі), гантелі (p-орбіталі) (рисунок 1) або більш складні форми (d-, f-)

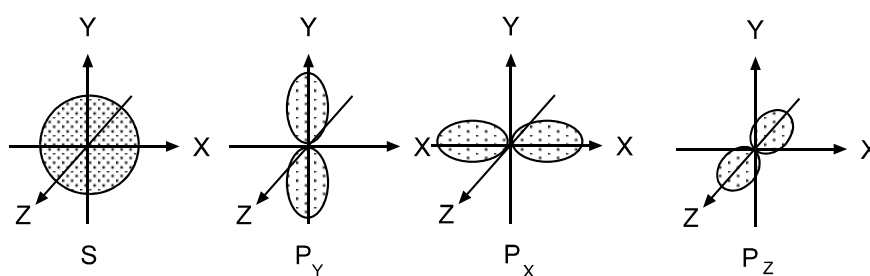


Рисунок 1

Згідно з рівнянням Шредінгера, орієнтація електронної хмари в просторі також чітко визначена і залежить від значення **магнітного квантового числа m** . Магнітне квантове число m визначає орієнтацію електронної орбіталі у магнітному полі на даному енергетичному підрівні. Воно може набувати будь-яких цілочисельних значень від $+l$ до $-l$, включаючи нуль. Отже, кожному

значенню l відповідає $(2l+1)$ значень m . Енергія електрона не залежить від величини m в межах певних значень орбітального квантового числа. Кількість різних значень m залежить від величини орбітального квантового числа і визначає кількість можливих орієнтацій електронної хмари у просторі, тобто кількість орбіталей на даному підрівні.

Так, для s – підрівня ($l = 0$) можливе тільки одне значення m ($m = 0$), тобто одна орбіталь; для p – підрівня ($l = 1$) -три значення ($-1, 0, +1$), тобто три орбіталі; для d – підрівня ($l = 2$) – п'ять значень m ($-2, -1, 0, +1, +2$), тобто п'ять орбіталей, оскільки кількість можливих на даному підрівні орбіталей, а отже, і кількість значень магнітного квантового числа дорівнює $(2l+1)$.

Спираючись на вищесказане, можна дати ще одне визначення атомної орбіталі (АО). **Атомна електронна орбіталь** – це стан електрона в атомі, що характеризується певними значеннями квантових чисел n , l і m , тобто певними розмірами, формою та орієнтацією в просторі електронної хмари.

Орбіталі іноді зображують у вигляді енергетичних комірок: для s -електронів – одна орбіталь, або одна енергетична комірка, для p – електронів – три, для d – електронів – п'ять, для f – електронів – сім.

Проте стан електрона в атомі, крім квантових чисел n , l і m , тобто перебування на певних рівнях, підрівнях і орбіталах, залежить також від його власного стану, не пов'язаного з обертанням електрона навколо ядра. Цей власний стан характеризується **спіновим квантовим числом s** . Спін виявляється в існуванні в електрона власного моменту імпульсу і зв'язаного з ним магнітного моменту. Спін електрона може мати тільки два значення: $+1/2$ і $-1/2$ (знаки «плюс» і «мінус» відповідають протилежним напрямкам).

Для унаочнення кожний електрон на орбіталі позначають стрілкою в енергетичній комірці $\boxed{\uparrow}$. Якщо ж на одній орбіталі перебувають два електрони, то вони повинні мати різні спінові числа. Це можна зобразити так: $\boxed{\downarrow\uparrow}$. Протилежно направлені спіни двох електронів називають **антипаралельними**.

3 Порядок заповнення атомних орбіталей. Будова електронних оболонок

В багатоелектронних атомах стан кожного електрона визначається значеннями чотирьох квантових чисел n , l , m і s . В багатоелектронних атомах кожен окремий електрон рухається не тільки в полі ядра атома, а й у полі інших електронів. У цьому разі електронні хмари окремих електронів ніби зливаються в одну загальну багатоелектронну хмару.

Стан електронів у багатоелектронних атомах і в молекулах описують наближеним розв'язком рівняння Шредінгера, оскільки точний його розв'язок дуже складний. Для всіх наближених методів розв'язування цього рівняння загальним є так зване одноелектронне наближення, тобто припущення, що хвильову функцію багатоелектронної системи можна подати у вигляді суми хвильових функцій окремих електронів. У цьому разі рівняння Шредінгера можна розв'язати окремо для кожного електрона.

Оскільки електрон у багатоелектронному атомі не тільки притягується ядром, а й відштовхується іншими електронами, які розміщені між цим електроном і ядром, то його енергетичний стан залежить не тільки від головного квантового числа n , а також і від орбітального квантового числа l . Це підтверджено дослідженнями спектрів багатоелектронних атомів. Енергія електрона зростає як із збільшенням n , так і із збільшенням l . Послідовність енергетичних рівнів електронів у порядку зростання їх енергії

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

У багатоелектронних атомах орбіталі заповнюються електронами в міру зростання їх енергії, доки не розмістяться всі електрони. Електронні оболонки формуються з обов'язковим дотриманням таких правил:

- 1) електрони насамперед займають орбіталі з найнижчими рівнями енергії;**
- 2) під час заповнення еквівалентних орбіталей (наприклад: p_x , p_y , p_z) нижчому рівню енергії відповідає розміщення електронів з паралельними**

спінами (правило Гунда);

3) в атомі не може бути навіть двох електронів з чотирма однаковими квантовими числами (принцип Паулі).

Згідно з принципом Паулі, на кожній орбіталі, яка характеризується певними значеннями чисел n , l і m , може перебувати не більш ніж два електрони, спіни яких протилежно направлені. Два електрони, що перебувають на одній орбіталі і мають протилежно направлені спіни, називаються **спареними**; поодинокій електрон на орбіталі називається **неспареним**. За принципом Паулі можна підрахувати, яке максимальне число електронів може перебувати на різних енергетичних рівнях і підрівнях в атомі. Оскільки на даному рівні n може бути стільки ж підрівнів, а для кожного підрівня існує $2l + 1$ орбіталей, можна підрахувати, що на s -підрівні (одна орбіталь) може перебувати не більш ніж два електрони, на p – підрівні (три орбіталі) – шість, на d – підрівні (п'ять орбіталей) – десять електронів, на f – підрівні (сім орбіталей) — чотирнадцять електронів. Максимальне число електронів N на енергетичному рівні виражається формулою:

$$N = 2n^2,$$

де n — головне квантове число.

За цією формулою можна довести, що в першому, другому, третьому і четвертому електронних шарах може перебувати не більш ніж 2, 8, 18 і 32 електрони.

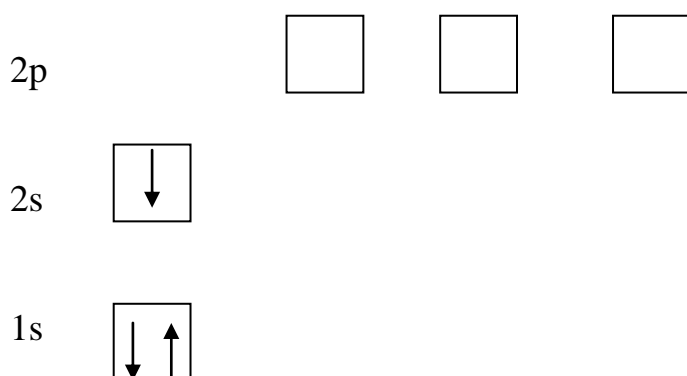
Найстійкішому стану електрона в атомі відповідає мінімальне значення його енергії, будь-який інший його стан є збудженим, нестійким, з нього електрон самовільно переходить у стан з нижчим рівнем енергії.

Будову електронних оболонок атомів елементів прийнято записувати за допомогою електронних формул. Електронну структуру атома Гідрогену, що перебуває в незбудженому стані, можна записати формулою $1s^1$ або подати схемою $\boxed{\downarrow}$, атома Гелію—формулою $1s^2$ або схемою $\boxed{\downarrow\uparrow}$

У цих електронних формулах арабськими цифрами позначають енергетичні

рівні, а латинськими літерами — підрівні. Вгорі, справа від літери, що позначає тип орбіталі, зазначається арабськими цифрами число електронів на даному підрівні.

В атомі Літію, з якого починається другий період, третій електрон уже не може розміститись на орбіталі першого ($n=1$) електронного шару, тому він займає s-орбіталь другого шару. Електронна формула атома Літію $1s^2 2s^1$, а схематичне зображення його



ця схема показує, що електрони Літію (а їх три) розміщені на двох енергетичних рівнях: перший від ядра рівень, який складається з одного підрівня, повністю заповнений електронами; другий рівень, останній, складається з двох підрівнів (1s і 2p).

В атома Карбону число електронів на 2p-підрівні зростає до 2; електронна формула атома Карбону $1s^2 2s^2 2p^2$. Згідно з правилом Гунда, два p-електрони розміщуються так, щоб спіни їх були паралельними. Аналіз атомного спектра Карбону показав, що для незбудженого стану атома Карбону справедлива схема, що відповідає найбільшому можливому значенню сумарного спіну атома (сума спінів усіх електронів, що входять до складу атома).

Отже, наведене вище **правило Гунда** можна сформулювати і так:

стійкому стану атома відповідає такий розподіл електронів у межах енергетичного підрівня, за якого абсолютне значення сумарного спіну атома максимальне.

Правило Гунда стверджує, що максимальне значення сумарного спіну атома відповідає стійкому, незбудженому стану, в якому атом має найменшу можливу

енергію, але воно не забороняє іншого розподілу електронів в межах підривня. За будь-якого іншого розподілу електронів енергія атома буде більшою, й атом перебуватиме у збудженому, нестійкому стані.

Енергія електрона в багатоелектронному атомі визначається величинами не тільки головного, а й орбітального квантових чисел. Послідовність заповнення атомних електронних орбіталей залежно від значень n і l досліджував російський вчений В.М. Клечковський, який сформулював таке положення (**правило Клечковського**):

Із збільшенням заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей відбувається від орбіталей з меншим значенням суми головного й орбітального квантових чисел ($n + l$) до орбіталей з більшим значенням цієї суми (перше правило Клечковського)

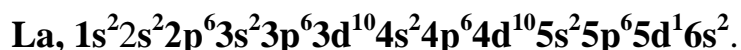
Електронна будова атомів Калію і Кальцію відповідає цьому правилу; справді, для 3d-підривня ($n = 3, l = 2$) сума $n + l$ дорівнює 5, а для 4s-підривня ($n = 4, l = 0$) ця сума дорівнює 4. Отже, енергія 4s – підривня менша, ніж 3d-підривня, тому 4s-підривень повинен заповнюватись раніше 3d. Звідси випливає, що порушення послідовності заповнення електронами електронних орбіталей в атомів елементів четвертого періоду зумовлене енергетичними причинами.

Послідовність заповнення електронами енергетичних підривнів атомів наступних за Кальцієм елементів, зокрема Скандію ($Z=21$), визначається за таким правилом:

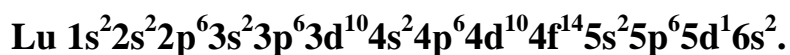
За однакових значень суми ($n + l$) заповнення орбіталей відбувається послідовно у напрямку зростання головного квантового числа (друге правило Клечковського)

Це пояснюється тим, що енергію електрона більшою мірою визначає не орбітальне, а головне квантове число. Ось чому спочатку повинен заповнюватись електронами 3d підривень а потім 4p-підривень, і електронна формула атома Скандію буде $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$. У решти атомів елементів четвертого періоду електрони заповнюють зовнішній електронний шар включно до кріптону: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$.

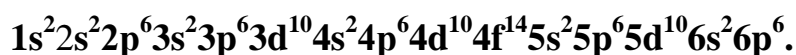
Заповнення електронних шарів атомів елементів п'ятого періоду відбувається так само, як і атомів елементів четвертого періоду. Заповнення електронних шарів атомів елементів шостого періоду має свою особливість. Як і в двох попередніх великих періодах, після заповнення електронами зовнішнього електронного шару атомів цезію і барію в атомі Лантану починає заповнюватись $5d$ -підрівень передостаннього енергетичного рівня, і його електронна формула така:



Проте в атомах наступних елементів з протонними числами 58—71 (Лантаноїдів) з'являються $4f$ -електрони. В атомі останнього елемента цієї родини четвертий електронний шар досягає повного завершення і стабілізації, електронна формула 71-го елемента – Лютецію - така:



Заповнення $5d$ -підрівня, розпочате в атомі Лантану, відновлюється в атомі гафнію, 72-го елемента, і закінчується в атомі 80-го елемента – Меркурію; у наступних елементів – з 81-го по 86-й – відбувається заповнення $6p$ -підрівня. Період закінчується інертним елементом Радон, електронна формула атома якого така:



Структура електронних оболонок атомів елементів сьомого періоду (поки ще незавершеного) має такий самий характер, як і в атомів елементів шостого періоду.

ТЕМА 2. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН

I ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

План

1. Історія відкриття періодичного закону Д.І. Менделєєва.
2. Періодична система елементів.
3. Залежність властивостей елементів від положення в періодичній системі елементів.
4. Значення періодичного закону і періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва.

1 Історія відкриття періодичного закону Д.І. Менделєєва

Найважливішою подією в хімії після розробки атомно-молекулярної теорії було відкриття періодичного закону. В середині минулого століття хімікам було відомо близько 60 елементів. Спроби класифікувати хімічні елементи робились ще Д.Л. Лавуазьє та Й.Я. Берцеліусом, які поділили всі елементи на **метали** та **неметали**. Ця перша класифікація, незважаючи на обмеженість, не позбавлена логічної основи. Для опису властивостей того чи іншого елемента ми й досі користуємось ґрунтовними ознаками, які властиві металам та неметалам. Проте вся багатогранність хімічних перетворень елементів не може бути зведена до двох типів ознак — металічності і неметалічності.

У XIX ст. до питання класифікації хімічних елементів приверталась увага багатьох хіміків-дослідників. З відкриттям подібності властивостей багатьох елементів вчені почали пошуки взаємозв'язку між хімічними елементами.

Так, німецький хімік Й.В. Деберейнер, який звернув увагу на існування ряду потрійних аналогій серед хімічних елементів, у 1829 р. сформулював **правило тріад**. Між трьома спорідненими елементами в кожному ряду існує залежність: атомна маса середнього елемента є середнім арифметичним атомних мас легшого та важчого елементів. Наприклад, у ряду Сі, Вг, І атомна маса бромоводню обчислюється як середнє арифметичне атомних мас Хлору та йоду, тобто (35.5

+127) : 2 = 80.

Проте Й.В. Деберейнер не зміг згрупувати всі елементи в тріади (він виявив тільки п'ять тріад); крім того, відкрите ним часткове правило не забезпечувало можливості наукового передбачення.

Ідея Й.В. Деберейнера знайшла розвиток у дослідженнях Д.П. Кука, М. Петтенкофера, Ж.Б. Дюма, Е. Ленсена, однак і ці вчені не змогли згрупувати в тріади всі елементи, окремі тріади були представлені одним або двома елементами.

Другу групу класифікацій елементів становлять спроби об'єднати елементи за валентністю або за іншими ознаками. Так, у 1857 р. Ф.В. Гінрікс запропонував радіально-колову таблицю, де на кожному з одинадцяти радіусів були розміщені подібні елементи (галогени, лужні метали тощо).

Французький геолог Б.де Шанкуртуа в 1863 р. розмістив всі елементи в порядку зростання їхніх атомних мас по висхідній спіралі і виявив подібність між елементами, що потрапляли на одну й ту саму твірну циліндра.

У 1864 р. англійський хімік Дж. Ньюлендс виділив вісім груп подібних елементів, розмістивши їх у порядку зростання атомних мас. Він помітив, що кожний восьмий елемент за властивостями подібний до першого (правило октав). Проте часто дуже подібні елементи не попадали в один ряд, елементи розміщувались не закономірно, а підганялись під емпіричне правило. Заслугою Дж. Ньюлендса є те, що він вперше почав оперувати поняттям «порядковий номер» (за сучасною термінологією «протонне число»).

Німецький хімік Л. Мейєр найближче підійшов до відкриття періодичного закону. У 1864 р. він опублікував схему, в якій елементи було розділено на шість груп за валентністю.

Л. Мейєр розмістив елементи в порядку зростання їхніх атомних мас і помітив, що подібні елементи знаходяться в одних і тих самих вертикальних стовпчиках. Проте Л. Мейєр не зміг зробити жодних теоретичних висновків із своїх спостережень. У 1870 р. Л. Мейєр вдруге опублікував цю схему у формі таблиці, в якій елементи були розділені на дев'ять стовпчиків, а в поясню-

вальному тексті говорилось про хімічну періодичність. Однак ця робота була виконана під впливом повідомлення Д.І. Менделєєва про періодичну систему, яке було зроблено на рік раніше, у 1869 р.

Попередники Д.І. Менделєєва не змогли відкрити періодичний закон з двох причин: по-перше, всі вони зосереджували увагу не на законі, що повинен визначати природу класифікації елементів, а на правилах цієї класифікації; по-друге, метод їхніх досліджень був метафізичним. У зв'язку з цим Д.І. Менделєєв, характеризуючи попередні спроби класифікації хімічних елементів, підкреслював штучність попередніх систем, оскільки їм не вистачало об'єктивної основи. Формальна логіка, застосована попередниками Д.І. Менделєєва як основний метод пізнання, зумовила поділ елементів на групи, різко відділені одна від одної, не давала змоги за подібністю виявити відмінність. Водночас Д.І. Менделєєв завжди наголошував, що всі попередні спроби класифікації хімічних елементів мали велике значення і стали передумовою відкриття періодичного закону.

Історія відкриття періодичного закону підкреслює, яке величезне значення в творчості вченого мав матеріалістичний світогляд.

Д.І. Менделєєв відкрив періодичний закон у 1869 р. і сформулював його так:

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

Розміщуючи всі елементи в порядку зростання їхніх атомних мас, Д.І. Менделєєв дійшов висновку, що подібні елементи чергуються через правильні інтервали, іноді розміщуються поряд; що для елементів дуже важливим є місце, яке вони займають у природньому ряду. Талановитий учений розглядав кожний елемент не ізольовано від інших, а в їх органічному взаємозв'язку. Саме це дало йому змогу виявити закономірний характер зміни властивостей як подібних, так і відмінних за хімічною природою елементів у їх загальному

ряду.

Періодичний закон не можна звести до короткої формули. Зміст його слід виражати положеннями, наведеними нижче.

1. Всі види речовин складаються з хімічних елементів —різних типів атомів.

2. Хімічні елементи можна розмістити в ряд, у якому кожний елемент характеризується тільки йому властивим протонним числом і в якому всі елементи перебувають у тісному взаємозв'язку і взаємозалежності.

3. Знаючи місце хімічного елемента у природньому ряду, можна описати його властивості, визначити валентність, атомну масу, передбачити синтез нових сполук, до складу яких входитимуть ті чи інші елементи.

4. Із збільшенням протонних чисел хімічних елементів їхні властивості змінюються періодично. Через певне число номерів (не завжди одне й те саме) повторюються валентності елементів, загальні формули їхніх хімічних сполук тощо.

5. Подібні елементи, крім періодично віддалених, можуть розміщуватись поряд. Знаючи послідовності розподілу елементів і характер подібності між ними, можна передбачати існування нових елементів, прогнозувати їхні властивості.

6. Періодичний закон конкретизовано виражений у вигляді періодичної системи елементів (періодичної таблиці).

Кожне з цих положень є важливим для правильного розуміння значення відкриття, зробленого Д.І. Менделєєвим.

2 Періодична система елементів

Періодична система хімічних елементів – це конкретизований (табличний) вираз періодичного закону. Відомо багато варіантів періодичної системи. Часто користуються так званим «довгоперіодним» варіантом, в якому великі періоди не поділяються на парний і непарний ряди, а записуються в один ряд. Слід зазначити, що менделєєвський варіант періодичної системи, який виявився

найбільш довговічним і досконалим, включав не тільки відомі елементи. а й ті, що ще мали бути відкриті в майбутньому.

Існує дві основні структурні одиниці періодичної системи: **період і група**

Період—це ряд хімічних елементів, розміщених за зростанням їхніх протонних чисел, і який розпочинається з лужного металу (перший період—з Гідрогену) і закінчується інертним газом.

Є сім періодів: один найменший (він складається з двох елементів – Гідрогену і Гелію), два малих (по вісім елементів), два великих (по вісімнадцять елементів), шостий період **найбільший** (32 елементи), а останній період – **незакінчений**.

У періодах простежується поступове послаблення металічних властивостей елементів і наростання неметалічних з переходом до інертних газів, що наочно можна показати на прикладі елементів другого періоду. Період розпочинається з Літію – одновалентного елемента з властивостями металу, - що енергійно розкладає воду з утворенням лугу та водню. За Літієм розміщений Берилій – двовалентний елемент з властивостями металу, що повільно розкладає воду за звичайної температури. За Берилієм іде Бор – тривалентний елемент із слабо вираженими неметалічними властивостями, а далі розміщуються Карбон – чотиривалентний неметал, Нітроген – елемент із досить різко вираженими неметалічними властивостями, Оксиген – типовий неметал, Флуор – найактивніший з неметалів. Період закінчується інертним газом – Неоном.

Порівнюючи елементи великих періодів, можна помітити деяку непослідовність зміни їхніх властивостей: спочатку їхні металічні властивості послаблюються, потім дещо наростають і знову послаблюються з переходом до елементів неметалічної природи. Так, у п'ятому періоді металічні властивості, які різко виявлені в Рубідію, послаблюються від елемента до елемента, і найпасивніші метали цього періоду – Рутеній, Родій, Паладій за пасивністю нагадують інертні елементи. Елементи цього періоду, що розмішені за Паладієм (Аргентум, Кадмій, Індій, Станум тощо), виявляють вищу металічність.

Другою важливою структурною одиницею періодичної системи є **група**.

Група – ряд (вертикальний стовпчик) подібних елементів, що належать до різних періодів.

Кожна група є ніби природною родиною елементів. Всього в періодичній системі є вісім груп елементів. До кожної групи входять по одному елементу з малих періодів, по два елементи – з великих, оскільки великий період складається з двох рядів, і з кожного з них до тієї чи іншої групи повинен входити один елемент. Кожна група складається з двох підгруп: **головної і побічної**. Це можна пояснити тим, що елементи, які входять до даної групи з двох рядів (парного і непарного) одного й того самого періоду, не цілком подібні за своїми властивостями.

До головної підгрупи належать типові елементи (Д.І. Менделєєв називав типовими елементи малих періодів) і подібні до них елементи великих періодів. Решта елементів даної групи належить до побічної підгрупи. Так, до головної підгрупи першої групи належать типові елементи – Літій, Натрій і подібні до них Калій, Рубідій, цезій, Францій (всі вони є лужними металами); до побічної підгрупи першої групи належать Купрум, Аргентум, Аурум.

Крім груп і підгруп у періодичній системі є ряди подібних елементів, які розміщені в одній і тій самій групі і в одному періоді (за винятком платинових металів). Ці ряди елементів називаються родинами. Так, до родини Феруму належать Ферум, Кобальт і Нікол; до родини платинових металів входять шість елементів (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt); до родини **Лантаноїдів**—елементи з протонними числами 57—71, які дуже подібні між собою; родина **актиноїдів** містить чотирнадцять елементів з протонними числами 90—103, що йдуть за актинієм і дуже подібні між собою за властивостями.

Лантаноїди та актиноїди здебільшого виносять у самостійні ряди, які розміщують унизу періодичної таблиці елементів.

Встановлюючи місце елемента в періодичній таблиці, Д.І. Менделєєв керувався всією сукупністю його властивостей. Хоч у своїх працях він прямо не говорив про порядковий номер як фундаментальну характеристику хімічного елемента, але це відчувалось у кожній його праці, де йшлося про

періодичний закон. Пізніші дослідження показали, що розміщення Д.І. Менделєєвим елементів у періодичній системі є правильним і відповідає будові їхніх атомів.

Отже, в періодичній системі властивості елементів, їхні атомні маси, валентність, хімічний характер змінюються як у групах, так і в періодах у певній послідовності. Знаючи положення елемента в таблиці, можна досить точно визначати його властивості, оскільки місце елемента в таблиці визначається його властивостями.

3 Залежність властивостей елементів від положення в періодичній системі

Вище було розглянуто як змінюються металічні та неметалічні властивості за періодами і групами періодичної системи. Терміни “металічні” та неметалічні властивості є якісними. В сучасній хімії запроваджено конкретні кількісні показники властивостей елементів.

Поведінка атомів у хімічних процесах значною мірою залежить від того, наскільки міцно їхні електрони утримуються на орбіталях. Для того, щоб це встановити, насамперед розглянемо закономірності зміни атомних та іонних радіусів. Поняття про розмір атома не є точним, оскільки електронні хмари не мають різко окреслених меж. Практично доводиться мати справу з радіусами атомів, сполучених між собою тим або іншим типом хімічного зв'язку. Такі радіуси слід розглядати як деякі ефективні величини (тобто такі, що виявляють себе в дії). Ефективні радіуси визначають під час вивчення будови молекул і кристалів. Якщо уявити атоми в кристалах простої речовини у вигляді куль, що дотикаються одна до одної, то можна вважати, що відстань між ядрами сусідніх атомів дорівнює подвоєному радіусу атома. Щоб визначити радіус атома, потрібно найменшу між'ядерну відстань поділити пополам.

Заряджені частинки, що утворюються внаслідок втрати атомом одного чи кількох електронів або внаслідок приєднання до атома зайвих електронів, називаються іонами. Іони позначають такими самими хімічними символами, як

і атоми, зазначаючи справа вгорі їхні заряди, наприклад: Al^{3+} , Cl^- .

Втрата атомом електронів приводить до зменшення його ефективного розміру, а приєднання електронів – до збільшення. Ось чому радіус катіона (позитивно зарядженого іона) менший, а радіус аніона (негативно зарядженого іона) більший, ніж радіус відповідного нейтрального атома. Так, радіус атома Калію становить 0,236 нм, а радіус йона Калію K^+ - 0,133 нм; радіуси атома Хлору Cl та іона Хлору Cl^- відповідно дорівнюють 0,099 і 0,181 нм.

Зміна радіусів атомів елементів у періодичній системі має періодичний характер. У періодах атомні та іонні радіуси елементів із збільшенням заряду ядра атома, як правило, зменшуються. Максимальне зменшення радіусів спостерігається в атомах та іонах елементів малих періодів, що можна пояснити посиленням притягання електронів зовнішнього шару до ядра по мірі зростання його заряду. Для елементів великих періодів характерне плавніше зменшення радіусів атомів та іонів елементів, що зумовлено заповненням d- та f-підрівнів. Такий ефект називається відповідно d- і f-стисненням. Ефекти d- і f-стиснення пояснюються тим, що в атомах d-елементів (f-елементів) число електронних шарів однакове, із збільшенням заряду ядра посилюється притягання електронів до ядра, внаслідок чого радіуси йонів зменшуються.

У підгрупах елементів радіуси атомів і однотипних іонів, як правило, зростають, більшою мірою в підгрупах елементів, що характеризуються заповненням s- та p-підрівнів зовнішнього електронного шару, і меншою мірою – тих, що характеризуються заповненням d-підрівнів.

Слід зазначити ще одну особливість підгруп атомів елементів, що характеризуються забудовою d- підрівнів. Атомні та іонні радіуси елементів, розміщених у п'ятому та шостому періодах, приблизно однакові. Це пояснюється тим, що зростання радіусів атомів і іонів за рахунок збільшення числа електронних шарів у разі переходу від п'ятого до шостого періоду компенсується 4f- стисненням, викликаним заповненням 4f-підрівня в атомах елементів шостого періоду.

Хімічну природу елемента можна оцінити за здатністю його атомів втрачати

(перетворюватись на позитивно заряджений йон) або приєднувати (перетворюватись на негативно заряджений йон) електрони. Ця здатність кількісно характеризується відповідно енергією іонізації атома та його спорідненістю до електрона.

Енергією іонізації називають мінімальну енергію, яку потрібно затратити для відщеплення електрона від незбудженого атома з перетворенням останнього на позитивно заряджений йон.

Інколи використовують поняття **потенціал іонізації** – це найменша прискорююча різниця потенціалів, яку повинен пройти електрон, щоб набути енергії необхідної для вибивання електрона з незбудженого атома.

У разі затрати достатньої кількості енергії від атомів з протонними числами, більшими за одиницю, можна відщепити два, три і більше електронів. Відповідні потенціали іонізації часто називають першим потенціалом іонізації I_1 , – другим потенціалом іонізації I_2 і т. д. Енергію іонізації виражають у кілоджоулях на моль (кДж/моль), а потенціал іонізації в електронвольтах на атом (eV/атом).

Встановлено, що найлегше відщепити один електрон від атома лужного металу, важче від неметалу й особливо важко — від атома інертного газу.

Величина потенціалу іонізації може бути мірою «металічності» елемента: чим менший потенціал іонізації елемента, тим сильніше виражені його металічні властивості .

Проте атоми можуть не тільки віддавати, а й приєднувати електрони.

Енергія, що виділяється в процесі приєднання електрона до нейтрального атома, називається спорідненістю атома до електрона.

Спорідненість до електрона, так само як і потенціал іонізації, виражають в електронвольтах. Наприклад, спорідненість до електрона атомів Гідрогену, Оксигену і Флуору відповідно дорівнює 0,75; 1,47 і 3,52 eV.

Для атомів металів приєднання електронів є енергетично не вигідним: спорідненість до електрона атомів більшості металів наближається до нуля або має від'ємне значення. Спорідненість до електрона атомів неметалів тим біль-

ша, чим ближче до інертного газу розміщений неметал у періодичній системі елементів. У періодах і групах спорідненість до електрона атомів елементів змінюється закономірно, відповідно до характеру електронних структур атомів. Найбільшою спорідненістю до електрона характеризуються атоми елементів головної підгрупи сьомої групи періодичної системи Д.І. Менделєєва, найменшою (і навіть негативною) – атоми з конфігурацією ns^2 (Be, Mg, Zn) та ns^2np^6 (Ne, Ar, Kr) або з наполовину заповненим р-підрівнем (N, P, As). Це підтверджується стійкістю таких електронних конфігурацій.

Щоб з'ясувати питання, буде від атома даного елемента легше відщеплюватись чи приєднуватись електрон, слід зіставити обидві його характеристики: енергію йонізації і спорідненість до електрона.

Для характеристики здатності атома утримувати електрони американський хімік Л. Полінг запропонував величину, яку він назвав **електронегативністю**.

Мірою електронегативності атома є півсума енергії його йонізації та спорідненості до електрона.

Значення електронегативності атомів деяких елементів відносно електронегативності атома Флуору, яка прийнята такою, що дорівнює 4, подано в табл.1. З таблиці видно, що неметали мають вищу електронегативність, ніж метали. Чим активніший метал, тим менша його електронегативність, навпаки, чим активніший неметал, тим більша його електронегативність.

Таблиця 1. Відносна електронегативність атомів деяких елементів (за Л. Полінгом)

H 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,50	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

Отже, електронегативність атомів елементів збільшується в періодах зліва

направо, тобто від металів до неметалів. Максимальну електронегативність виявляє Флуор, мінімальну – Францій. У головних підгрупах електронегативність атомів елементів зменшується із збільшенням протонного числа.

4 Значення періодичного закону та періодичної системи елементів

Д.І. Менделєєва

Періодичний закон і періодична система елементів Д.І. Менделєєва мають велике наукове і філософське значення. Насамперед періодичний закон стверджує матеріальну єдність світу. Цей закон, як вважав датський фізик Н. Бор, є яскравим маяком для досліджень у галузі хімії, фізики, мінералогії, техніки.

Періодичний закон Д.І. Менделєєва не тільки узгоджується із загальними законами діалектики, а й наочно їх ілюструє. Із зростанням протонних чисел або атомних мас елементів відбуваються якісні зміни – перехід від одного елемента до іншого. Так, збільшення протонного числа на одиницю в разі переходу від Гідрогену до Гелію зумовлює різку відмінність цих двох елементів за хімічними властивостями. Це має прямий зв'язок із законом діалектики про перехід кількісних змін у якісні.

Періодичний закон і періодична система елементів яскраво ілюструють також інший закон діалектики—закон єдності і боротьби протилежностей. Якісні стрибки, які спостерігаються в періодичній системі елементів, завжди є наслідком внутрішніх протиріч. Так, метали і неметали виступають як протилежності, але ці протилежності не випадкові, вони є невід'ємними частинами внутрішнього протиріччя, властивого кожному елементу. Різкої відмінності між металами і неметалами немає. Досить часто один і той самий елемент може виявляти як металічні, так і неметалічні властивості.

Періодичний закон у вивченні взаємозв'язку між елементами підтверджує єдність і боротьбу таких протилежностей, як окреме і загальне. Адже важко собі уявити вивчення елемента без урахування його місця в періодичній системі, відношення до інших елементів, тобто без поєднання двох

протилежностей.

Величезне значення мають періодичний закон і періодична система елементів Д.І. Менделєєва для розвитку хімічної науки та інших наук.

Періодичний закон забезпечив наукову класифікацію хімічних елементів на періоди, групи, підгрупи, родини. Спираючись на періодичний закон та періодичну систему елементів, можна правильніше формулювати такі загальнохімічні поняття, як хімічний елемент, ізотопи, тощо. З погляду періодичного закону Д.І. Менделєєва, хімічний елемент—це тип атомів із певним протонним числом, ізотопи — різновиди елементів, а не самостійні елементи. З періодичного закону видно, що максимальна валентність атомів елементів майже завжди збігається з номером групи, і тому легко можна розрізнити такі сполуки, як пероксид барію BaO_2 та оксид плюмбуму(IV) PbO_2 ; йодид талію(III) TlI_3 та сполуку KI_3 , яку правильніше було б записати $\text{KI} \cdot \text{I}_2$ і віднести до комплексних солей.

Періодичний закон дав метод визначення й уточнення атомних мас, можливість передбачати існування нових сполук для відомих елементів і відкривати невідомі елементи.

Глибоке осмислення періодичної системи привело її автора до висновку, що «стрибки» у властивостях елементів, які не є сусідами, але розміщені поблизу один від одного, повинні означати наявність між ними ще невідомих і невідкритих елементів. Порівнювання властивостей елементів-сусідів за періодичною системою дало йому змогу описати властивості невідкритих елементів. Д.І. Менделєєв позначив такі елементи префіксами «ека» (один) або «дві» (два). В третій групі було передбачено існування ека-Алюмінію (ЕІ), його властивості були наперед описані Д.І. Менделєєвим у 1870 р., а в 1875 р. цей елемент відкрив Лекок де Буабодран і назвав його Галієм. Французький вчений був вражений тим, з якою точністю Д. І. Менделєєв описав властивості цього невідомого для нього елемента.

У 1879 р. Л. Ф. Нільсон відкрив передбачений Д.І. Менделєєвим Екабор і назвав його Скандієм: властивості Скандію збігаються з передбаченими.

Д.І. Менделєєв детально описав також 72-й елемент – Екасиліцій. У 1886 р. К. А. Вінклер відкрив цей елемент і назвав його Германієм. Властивості Германію повністю відповідали тим, які описав для нього Д.І. Менделєєв.

В наш час періодичний закон відіграє велику роль у дослідженні транс-уранових елементів, які добувають штучно. На основі періодичного закону було відкрито цілу групу елементів – інертні гази.

Періодичний закон дав змогу створити теорію будови атома, яка, в свою чергу, розкрила фізичний зміст періодичного закону Д.І. Менделєєва. Про взаємозв'язок між періодичним законом і теорією будови атома в 1889 р. Д.І. Менделєєв писав, що періодична змінність простих і складних тіл підкоряється якомусь вищому закону, природу якого, а тим більше причину, поки що немає засобів охопити. Ймовірно, вона криється в основних засобах внутрішньої механіки атомів та частинок.

Завдяки періодичному закону Д.І. Менделєєва було передбачено, а потім і синтезовано значну кількість елементів, які не існують у природі. Один із синтезованих трансураниових елементів із протонним числом 101 за пропозицією відомого американського вченого Г.Сиборга названо на честь Д.І. Менделєєва – Менделєєвім.

Дальший розвиток науки блискуче підтвердив пророчі слова Д.І. Менделєєва про те, що періодичному закону не загрожує руйнування, його чекає лише надбудова і розвиток.

Насамперед періодична система елементів є зручною формою систематизації елементів. Вона допомагає передбачати властивості елементів за їх положенням в періодичній системі. Хімічні властивості речовин, в свою чергу, є основою для визначення їх пожежної небезпечності.

Наприклад, знаючи, що натрій та Калій – активні метали, бурхливо реагують з водою, можна передбачити, що Рубідій та цезій будуть реагувати з водою ще більш бурхливо (знаходяться з натрієм та калієм в одній підгрупі, але нижче їх). Можна також передбачити, що елементи восьмої групи головної підгрупи дуже інертні, завдяки чому їх можна використовувати при гасінні

більшості речовин.

ТЕМА 3. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

План.

1. Типи хімічного зв'язку.
2. Ковалентний зв'язок. Метод валентних зв'язків.
3. Йонний зв'язок.
4. Металічний зв'язок.
5. Сили міжмолекулярної взаємодії. Водневий зв'язок.
6. Агрегатний стан речовини.

1 Типи хімічного зв'язку

Теорія будови атома, крім властивостей елементів, пояснила процес утворення молекул, а також природу хімічного зв'язку. Під хімічним зв'язком слід розуміти силу, яка діє між атомами і забезпечує сполучення їх у молекулу або кристал. У разі зближення двох атомів між їхніми електронними оболонками та ядрами починають діяти певні сили, які зумовлюють взаємовплив останніх. Електростатична взаємодія є причиною виникнення сил, які залежно від ряду чинників призводять до притягання або відштовхування атомів, але в усіх випадках зміна відстані між атомами пов'язана із зміною потенціальної енергії системи.

Сучасна наука розглядає утворення хімічного зв'язку як процес, внаслідок перебігу якого загальна енергія системи електронів і ядер атомів, що взаємодіють, зменшується. Зменшення енергії зумовлене тим, що електрони одночасно притягуються до двох ядер. Внаслідок перекривання електронних хмар у разі зближення атомів, у просторі між ядрами цих атомів виникає ділянка підвищеної густини негативного електричного заряду. Позитивно

заряджені ядра притягуються в напрямку цієї ділянки перекривання електронних хмар, що й забезпечує стійкість молекул.

Отже, зв'язок — це наслідок взаємодії електронів і ядер атомів, що приводить до зменшення енергії системи.

Відомо кілька типів хімічного зв'язку. Основними є ковалентний, іонний та металічний зв'язок. Проміжним між хімічним та міжмолекулярним зв'язком є водневий зв'язок. Всі типи хімічних зв'язків мають електронну природу. Сполучення атомів різних елементів у молекулу зумовлене їх прагненням до утворення енергетично найстійкіших електронних систем—завершених зовнішніх електронних шарів.

Вивчення природи хімічного зв'язку найдоцільніше починати з розгляду механізму утворення найбільш універсального ковалентного зв'язку.

2 Ковалентний зв'язок. Метод валентних зв'язків

Відомо, що найстійкішими є електронні оболонки, в яких всі електрони спарені, оскільки в цьому разі вони перебувають у стані найменшого енергетичного напруження. В разі спарювання двох електронів з однаковими енергіями й з антипаралельними спінами їх стан стабілізується, а енергія знижується.

У 1907 р. російський вчений М.О. Морозов, а в 1916 р. американський фізикохімік Дж. Льюїс висловили припущення, що хімічний зв'язок може утворюватись, якщо виникає спільна пара електронів, що одночасно належить двом атомам. Ця ідея стала провідною для розроблення сучасної теорії ковалентного зв'язку.

У 1927 р. В. Гейтлер і Ф. Лондон на основі квантово-механічних розрахунків довели, що під час зближення атомів, електрони яких мають однаково напрямлені спіни, збільшується сила їх відштовхування, а під час зближення атомів, електрони яких мають спіни, напрямлені в протилежні боки, наростає сила притягання, але до певного моменту, доки наступить відштовхування ядер.

На рис.2 наведено залежність енергії взаємодії двох атомів Гідрогену від

відстані між їхніми ядрами. Під час зближення атомів Гідрогену, електрони яких мають однаково напрямлені спіни (крива а), енергія системи монотонно зростає, зближення атомів Гідрогену стає енергетичне не вигідним, і молекула утворитись не може. Коли ж зближуються атоми, електрони яких мають протилежно напрямлені спіни (крива б), енергія системи знижується, доки не досягне деякого мінімального значення, що відповідає між'ядерній відстані r_0 , після чого знову починає зростати. Мінімальна енергія і відповідає до умов утворення молекули водню з атомів з рівноважною відстанню між ядрами r_0 .

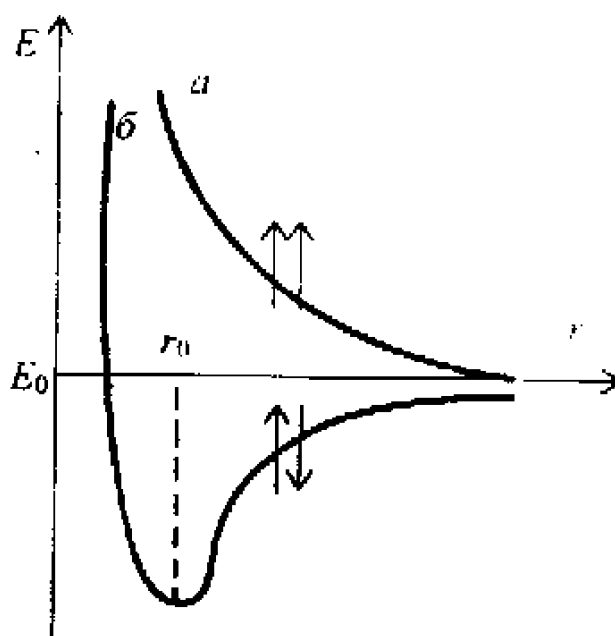


Рисунок 2 - Енергія системи, що складається з двох атомів Гідрогену.

Якщо під час сполучення двох атомів утворюються спільні пари електронів, що обертаються у полі ядер обох атомів, то такий зв'язок називається **ковалентним**.

Ковалентний зв'язок може утворюватись за участю двох, чотирьох і шести узагальнених електронів.

Ковалентний зв'язок характеризується **поляризованістю, насичуваністю та напрямленістю**. Природа ковалентного зв'язку виявляється в особливій квантово-механічній взаємодії електронів, яка забезпечує утримування атомів.

У цьому разі атомні орбіталі валентних електронів перекриваються. внаслідок чого густина негативного електричного заряду в між'ядерному просторі зростає (рис.3).

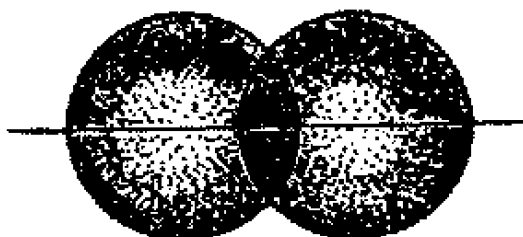
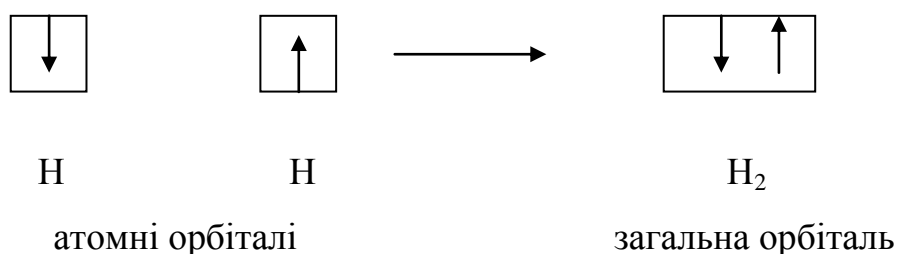
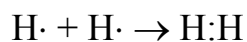


Рисунок 3 - Схема перекривання атомних електронних хмар у молекулі водню

Процес «спарювання» електронів під час утворення молекули водню можна подати такою схемою:



Якщо валентні електрони позначити крапками, то ковалентний зв'язок між атомами Гідрогену можна зобразити схемою



Наближений квантово-механічний розрахунок молекули водню, зроблений В. Гейтлером і Ф. Лондоном, згодом був використаний для пояснення механізму утворення хімічного зв'язку в складніших молекулах і став відповідним пунктом для розвитку теорії хімічного зв'язку, що дістала назву **методу валентних зв'язків (ВЗ)**.

Згідно з цим методом, молекулу або кристал з атомними ґратками можна

увияти як сукупність атомів, сполучених між собою завдяки перекриванню атомних орбіталей. Метод валентних зв'язків ґрунтується на припущенні, що електрони, які не беруть участі в утворенні зв'язків, розміщені на тих самих орбіталах, що й в ізольованих атомах. Основу методу ВЗ становлять положення, наведені нижче.

1. Ковалентний зв'язок утворюється двома електронами з протилежно напрямленими спінами; спільна пара електронів належить обом атомам. Різні комбінації двохелектронних двоцентрових (тобто локалізованих у просторі між двома ядрами) зв'язків, які відображують електронну структуру молекули, названі валентними схемами. Всі можливі хімічні зв'язки в молекулі можна представити як комбінації двоцентрових двохелектронних зв'язків.

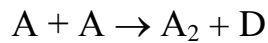
2. Міцність ковалентного зв'язку визначається мірою перекривання електронних хмар атомів, між якими виникає зв'язок: чим повніше перекриваються електронні хмари, тим міцніший зв'язок.

Метод валентних зв'язків дав змогу пояснити властивості молекул та комплексів, в яких чітко виявляються локалізовані двохелектронні зв'язки.

Ковалентні зв'язки можуть утворюватись також між атомами Карбону, між атомами Карбону і багатьма іншими атомами. Атом Карбону в незбудженому стані має електронну формулу $1s^2 2s^2 2p^2$, тобто в зовнішньому електронному шарі містить два неспарених електрони. Збуджений атом Карбону має чотири неспарених електрони: $1s^2 2s^1 2p^3$, тому під час сполучення його, наприклад, з атомом Хлору, який містить один неспарений електрон, утворюються чотири ковалентних зв'язки.

Якщо атоми в молекулі сполучені за допомогою однієї спільної пари електронів (одного зв'язку), то зв'язок носить назву **одинарного**. Коли зв'язок між атомами здійснюється за допомогою двох спільних пар електронів, він називається **подвійним**, якщо ж атоми сполучені трьома хімічними зв'язками — **потрійним**.

Важливою характеристикою хімічного зв'язку є енергія його утворення (D), що чисельно дорівнює зміні енергії внаслідок перебігу такого процесу :



Величина D називається **енергією зв'язку**. Чисельно вона дорівнює кількості теплоти, що виділяється під час утворення з атомів $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул за нормальних умов. Величина, протилежна до величини D , називається **енергією дисоціації (розриву) зв'язку**.

Другою важливою характеристикою зв'язку є рівноважна між'ядерна відстань, що називається довжиною зв'язку. Зіставляючи параметри ряду молекул, утворених атомами деяких елементів другого періоду (фтор, кисень, азот), можна зробити висновок, то із збільшенням кратності зв'язку енергія його зростає, а довжина—зменшується.

Число спільних пар електронів, що сполучають атом даного елемента з іншими атомами, тобто число ковалентних зв'язків, які утворює атом, називається **ковалентністю елемента** у відповідній сполуці. Так, ковалентність Нітрогену в молекулах N_2 і NH_3 дорівнює трьом, ковалентність Оксигену у молекулах H_2O , CO_2 — двом.

Ковалентний зв'язок утворюється переважно в разі сполучення атомів неметалів. Серед простих речовин і хімічних сполук із ковалентним зв'язком є тверді, рідкі та газоподібні речовини.

Типовий ковалентний зв'язок виникає між атомами одного елемента. Спільна пара електронів, за допомогою якої здійснюється ковалентний зв'язок, розміщується у просторі симетрично відносно ядер обох атомів. Такий ковалентний зв'язок називається **неполярним**. неполярний ковалентний зв'язок може утворитися не тільки між однаковими атомами, а й між атомами з близькими електронегативностями. Якщо ж електронегативності атомів, що сполучаються між собою, відрізняються, то спільна пара електронів зміщується в бік одного з цих атомів. У цьому разі порушується симетрія розподілу електричного заряду. З одного кінця такого зв'язку буде надлишок позитивного заряду, а з другого — негативного.

Полярний зв'язок — це такий ковалентний зв'язок, що характеризується зміщенням спільної пари електронів у бік одного із сполучених цим зв'язком

атомів.

Зміщення спільної пари електронів у разі утворення полярного ковалентного зв'язку призводить до того, що середня густина негативного електричного заряду буде вищою поблизу більш електронегативного атома і нижчою—поблизу менш електронегативного. Отже, один атом набуде надлишкового негативного, а другий—надлишкового позитивного заряду. Ці заряди називаються ефективними (реальними) зарядами атомів у молекулі.

Прикладів утворення полярних ковалентних зв'язків можна навести дуже багато. Так, під час сполучення атома Гідрогену з атомом Хлору зв'язуюча їх електронна пара зміщується в бік атома Хлору, що зумовлює виникнення на атомі Хлору часткового негативного заряду, який дорівнює 0,17 заряду електрона, а на атомі Гідрогену — часткового позитивного заряду такої самої величини. Молекула HCl є полярною молекулою, її можна розглядати як систему двох однакових за абсолютною величиною, але протилежних за знаком зарядів, що перебувають на певній відстані один від одного. Такі системи називаються електричними диполями.

Залежно від того, між якими парами атомів виникає полярний зв'язок, центри позитивних і негативних зарядів у молекулі можуть розміщуватись на різних відстанях один від одного. Отже, диполі, що утворюються, відрізняються за своєю полярністю. Полярність молекули кількісно оцінюють величиною дипольного моменту μ , що є добутком абсолютного значення заряду електрона на відстань між центрами позитивного і негативного зарядів у молекулі:

$$\mu = q \cdot l$$

де q —заряд електрона;

l —відстань між центрами зарядів, або довжина диполя.

У багатьох молекулах, подібних за будовою, дипольний момент зростає із збільшенням різниці електронегативностей атомів, що входять до складу молекули. Так, дипольні моменти HCl, HBr і HI дорівнюють відповідно 1,04; 0,79; 0,38 D).

Дипольні моменти неполярних молекул дорівнюють нулю; дипольні моменти молекул з полярним ковалентним зв'язком більші від нуля, але менші за $4D$, дипольні моменти молекул з іонним зв'язком перебувають у межах $4—11 D$.

Багатоатомні молекули також можуть бути полярними (асиметричний розподіл заряду) і неполярними (симетричний розподіл заряду). За асиметричного розподілу заряду дипольний момент молекули буде відрізнятися від нуля, тому кожному зв'язку в цьому разі можна приписати певний дипольний момент. Проте слід мати на увазі, що дипольний момент кожного зв'язку потрібно розглядати як вектор, тобто враховувати його напрямок. Дипольний момент прийнято вважати напрямленим від позитивно зарядженого кінця диполя до негативно зарядженого. Сумарний дипольний момент молекули дорівнює векторній сумі дипольних моментів окремих зв'язків.

МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Ковалентний зв'язок може утворюватись спільною парою електронів, яка складається з неспарених електронів двох атомів, що взаємодіють.

Число спільних пар електронів, що сполучають атом одного елемента з атомом іншого (число ковалентних зв'язків, що утворюються атомом), називається ковалентністю елемента.

Проте число ковалентних зв'язків може бути і більшим, ніж число наявних у незбудженому атомі неспарених електронів. Так, атом Карбону в незбудженому стані у зовнішньому шарі має тільки два неспарених електрони, тобто здатний утворювати два ковалентні зв'язки. Проте для Карбону характерні сполуки, в яких він чотиривалентний. Це стає можливим завдяки «розпаровуванню» електронів під час збудження атома Карбону.

У цьому разі в зовнішньому електронному шарі атома Карбону міститиметься вже чотири неспарених електрони, тобто збуджений атом Карбону може брати участь в утворенні чотирьох ковалентних зв'язків. Збільшення числа ковалентних зв'язків супроводиться виділенням більшої кількості енергії, ніж її затрачено на збудження атома.

Однак механізм утворення ковалентного зв'язку може бути й іншим. Розглянемо для прикладу утворення ковалентного зв'язку в молекулі оксиду Карбону(II) CO.

Атом Карбону в незбудженому стані має два неспарених електрони $1s^2 2s^2 2p^2$. В атомі Оксигену є теж тільки два неспарених електрони $1s^2 2s^2 2p^4$. Внаслідок «спарювання» двох пар електронів атомів Оксигену і Карбону в молекулі оксиду Карбону(II) утворюються дві спільні пари електронів. При цьому навколо атома Оксигену утворюється стійка восьмиелектронна конфігурація, а навколо атома Карбону такої стійкої конфігурації немає.

Атом Оксигену містить у зовнішньому шарі ще неподілені пари електронів, а атом Карбону—вільну p-орбіталь. Тому кратність зв'язку у молекулі CO підвищується за рахунок **донорно-акцепторного** зв'язку, що утворюється в результаті переходу неподіленої пари електронів атома Оксигену на вільну орбіталь атома Карбону. В цьому разі досягається стійка восьмиелектронна конфігурація навколо кожного з атомів. Тому молекулу CO записують так: $C \equiv O: :$. Формула показує, що в молекулі CO атом Карбону сполучений з атомом Оксигену трьома хімічними зв'язками. З трьох спільних пар електронів дві утворилися шляхом спаровування електронів двох атомів, що взаємодіяли. Третя пара електронів належала спочатку тільки атому Оксигену, який є **донором електронної пари** відносно атома Карбону, а атом Карбону — **акцептором** цієї пари електронів.

Хімічний зв'язок, що виникає між атомами в результаті узагальнення пари електронів, що належали одному з них, дістав назву ковалентного, утвореного за донорно-акцепторним механізмом.

Отже, ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом виникає внаслідок переміщення зв'язуючої пари електронів одного атома (донора) на вільну орбіталь другого атома (акцептора).

Донорно-акцепторний механізм утворення зв'язку характерний для більшості координаційних сполук, тому його ще називають координаційним зв'язком.

Ковалентний зв'язок характеризується насичуваністю, тобто здатністю атомів брати участь в утворенні обмеженого числа ковалентних зв'язків.

НАПРЯМЛЕНІСТЬ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Реакційна здатність молекул залежить не тільки від міцності хімічних зв'язків у молекулі, а й від їхніх структур.

Згідно з положеннями квантової механіки, найміцнішими будуть зв'язки, що виникають у напрямках максимального перекривання хмар валентних електронів. Звідси зрозуміла певна просторова напрямленість ковалентного зв'язку, яку можна встановити різними фізичними методами.

Розділ хімії, що вивчає просторову будову молекул різних речовин та залежність властивостей сполук від будови їхніх молекул, називається стереохімією.

Атоми сполучаються між собою ординарними, подвійними та потрійними зв'язками.

Зв'язок між двома атомами, напрямлений вздовж прямої, що сполучає їх ядра, який збігається з віссю симетрії електронних хмар, називаються **сигма зв'язком** (σ – зв'язком).

Наприклад, у молекулі водню електронні хмари атомів Гідрогену перекриваються по прямій, що сполучає їх ядра (σ – зв'язок виникає між атомами Флуору у молекулі F_2 , а також між атомами Флуору і Гідрогену у молекулі HF (рис.4).

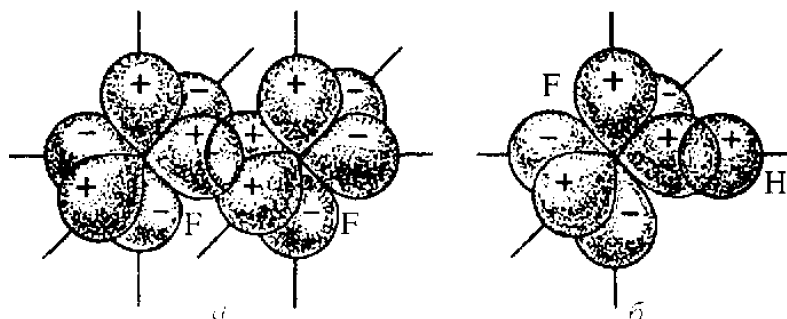


Рисунок 4

Схема утворення σ – зв'язку у молекулах F_2 (а) та HF (б).

У разі утворення кратних (подвійних, потрійних) зв'язків, як правило, тільки один із них може бути σ – зв'язком. Інші зв'язки, утворені за участю р-електронів називаються пі-зв'язками (π -зв'язками). Отже, зв'язок, що виникне внаслідок взаємодії р-електронних хмар, орієнтованих перпендикулярно до осі зв'язку, називається π -зв'язком. Під час утворення π -зв'язку р-орбіталі перекриваються, як це зображено на рис. 5.

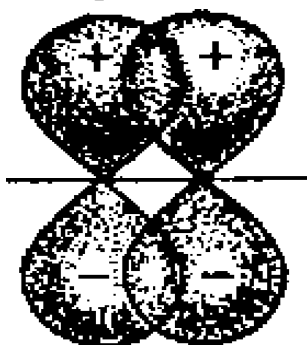


Рисунок 5 - Схема перекривання р-електронних хмар у разі утворення π -зв'язку

Взаємне розміщення атомів у багатоатомних молекулах можна пояснити напрямленістю ковалентних зв'язків. Так, під час утворення молекули води електронні хмари двох неспарених 2р-електронів атома Оксигену перекриваються з 1s-електронними хмарами двох атомів Гідрогену (рис.6). З рисунка видно, що ковалентні зв'язки, утворені за рахунок перекривання p_x - і p_z -орбіталей атома Оксигену, орієнтованих у взаємно перпендикулярних напрямках, s-орбіталями атомів Гідрогену, повинні бути напрямлені один відносно одного під кутом 90° . Кути між зв'язками називаються валентними кутами.

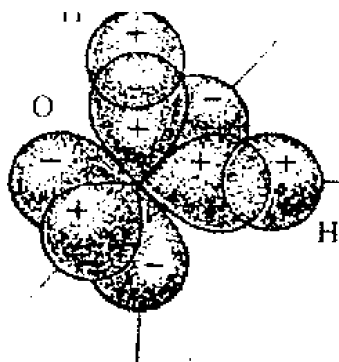


Рисунок 6 - Схема перекривання електронних хмар під час утворення молекул води

Врахувавши дипольні моменти обох зв'язків O—H (1,58 D), обчислимо полярність молекули води. Встановлено, що дипольний момент молекули води $\mu < 2$ D, оскільки загальний дипольний момент молекули визначається векторною сумою дипольних моментів окремих зв'язків. Вивчення полярності молекул води, а також дані структурних досліджень свідчать, що молекула води H₂O має не лінійну, а кутову будову; експериментально визначений дипольний момент молекули води дорівнює 1,84 D, що відповідає валентному куту 104,5°. Деяке збільшення валентного кута між p-орбіталями порівняно з теоретично обчисленим можна пояснити взаємним відштовхуванням поляризованих атомів Гідрогену.

За відсутності полярності або в разі слабкої полярності зв'язків валентний кут двох зв'язків, утворених p-орбіталями атома двовалентного елемента, повинен дорівнювати 90°. Це й спостерігається у молекулі селеноводню.

Під час утворення молекули аміаку з атомів відбувається взаємодія трьох p-електронів атома Нітрогену з s-електронами трьох атомів Гідрогену. Оскільки зв'язки N—H мають дипольний момент $\mu = 0,9$ D, а p-орбіталі атома Нітрогену взаємно перпендикулярні, то молекула аміаку має форму піраміди (а не трикутника), у вершині якої розміщений атом Нітрогену, а в кутах основи — атоми Гідрогену. Валентні кути між зв'язками N—H дорівнюють 107,3°.

Зв'язок, що виник внаслідок перекривання d-орбіталей всіма чотирма пелюстками (рис.7), називається δ -зв'язком (дельта-зв'язком).

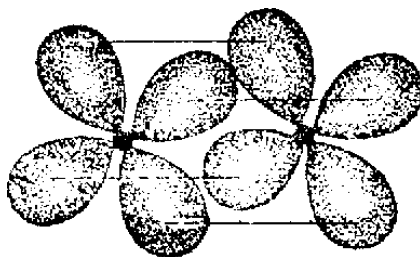


Рисунок 7 - Схема утворення δ -зв'язку

ГІБРИДИЗАЦІЯ АТОМНИХ ЕЛЕКТРОННИХ ОРБІТАЛЕЙ

Часто атом утворює зв'язки за рахунок електронів, що перебувають на різних енергетичних рівнях. Наприклад, атом Берилію в незбудженому стані не містить неспарених електронів ($1s^2 2s^2$); тому, щоб набути здатності до утворення хімічних зв'язків, атом Берилію повинен перейти у збуджений стан ($1s^2 2s^1 2p^1$). У збудженому стані атом Берилію має два неспарених електрони, розміщених на $2s$ - та $2p$ -орбіталах. У цьому разі відбувається так звана гібридизація: вихідні форми електронних хмар (орбіталей) взаємно змінюються й утворюються хмари (орбітали) нових, інших форм.

На рис. 8 схематично зображено гібридизовану sp -орбіталь, яка виникла внаслідок комбінації хмар s - і p -електронів. Гібридизована sp -хмара більш витягнута по один бік від ядра, тому хімічний зв'язок, утворений за рахунок гібридизованої хмари, повинен бути міцнішим, ніж зв'язок, що виник внаслідок перекривання окремих хмар s - і p -електронів.

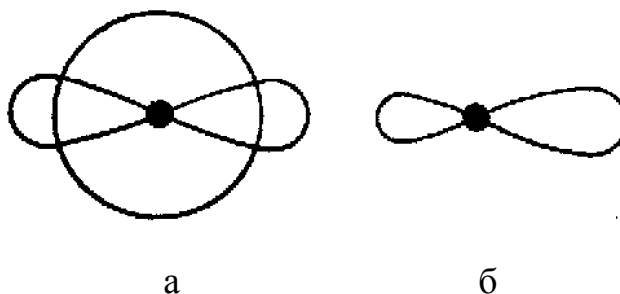


Рисунок 8 - Схематичне зображення s - і p -орбіталей (а) і sp -гібридизованої орбіталі (б)

Розглянутий випадок гібридизації однієї s - і однієї p -орбіталі, що приводить до утворення двох sp -орбіталей, називається sp -гібридизацією. Sp -орбіталі орієнтовані у протилежних напрямках. Звідси хімічні зв'язки, утворені за їх участю, також розміщуються під кутом 180° , що й зумовлює лінійну будову таких молекул, як $BeCl_2$, BeF_2 тощо.

Отже, гібридизація пов'язана з виграшем енергії завдяки утворенню міцніших зв'язків і симетричнішому розподілу електронної густини у молекулі.

Внаслідок комбінації хмар одного s- і двох p-електронів утворюються три гібридизовані хмари, розміщені одна відносно одної під кутом 120° (рис. 9). Під таким самим кутом розміщуються зв'язки, що виникли за їх участю. Внаслідок sp^2 -гібридизації молекула BCl_3 має форму правильного плоского трикутника, в центрі якого розміщено атом Бору, а у вершинах – атоми Хлору.

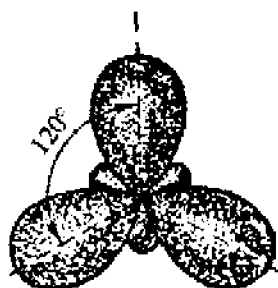


Рисунок 9 - Взаємне розміщення sp^2 -гібридизованих орбіталей

Якщо в гібридизації беруть участь одна s- і три p-орбіталі (sp^3 – гібридизація), то утворюються чотири гібридизовані sp^3 -орбіталі, які орієнтовані в просторі симетрично відносно чотирьох вершин тетраедра, тобто під кутом $109^\circ 28'$ (рис. 10).

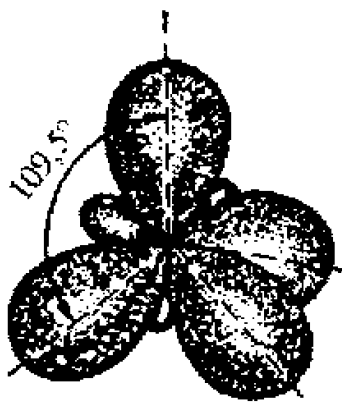


Рисунок 10 - Взаємне розміщення sp^3 -гібридизованих орбіталей.

Тетраедричне розміщення зв'язків характерне для багатьох сполук, в яких Карбон виявляє валентність, що дорівнює чотирьом, наприклад в CH_4 .

Аналогічне явище sp^3 -гібридизації спостерігається в молекулі води. Під час її утворення піддаються sp^3 -гібридизації атомні орбіталі Оксигену. Саме тому валентний кут НОН становить не 90° , а $104,5^\circ$.

3 Іонний зв'язок

Природу іонного зв'язку, структуру і властивості іонних сполук можна пояснити з позицій електростатичної теорії хімічного зв'язку. Згідно з цією теорією, хімічна взаємодія трактується як процес утворення іонів, що приводить до їх електростатичної взаємодії.

Як уже зазначалось, сполучення різних елементів зумовлене намаганням їх атомів утворити енергетично найстійкіші електронні системи. Така енергетично стійка електронна система може утворитись також завдяки односторонній передачі електронів, що й спостерігається в іонних сполуках. Притягування електронів одного атома атомом іншого приводить до утворення позитивно та негативно заряджених іонів із стійкими електронними оболонками. Ці йони взаємно притягуються між собою. Так виникає іонний зв'язок, оскільки утворення протилежно заряджених іонів з дуже стійкими електронними оболонками супроводжується зменшенням енергії кожного з атомів, що сполучилися. Вперше утворення іонного зв'язку як наслідок переміщення електронів від одного атома до іншого пояснив німецький фізик В. Коссель у 1916 р.

Розглянемо для прикладу сполучення атомів Калію і Флуору. Атом Флуору має таку електронну будову $1s^2 2s^2 2p^5$, тобто 7 електронів розміщено в зовнішньому електронному шарі. Будову атома Калію можна подати формулою $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$; він має лише один електрон у зовнішньому електронному шарі. Отже, щоб утворились енергетично вигідні стійкі електронні оболонки в обох атомах, атому Калію легше віддати свій один електрон, ніж приєднати 7

чужих електронів. Тому атом Калію легко утворює позитивно заряджений йон K^+ віддаючи електрон, а атом Флуору з тієї самої причини приєднує один електрон і перетворюється на йон F^- із стійкою електронною оболонкою:



Сполук, які складаються з іонів, небагато. Вони найлегше утворюються під час взаємодії лужних та лужно-земельних металів з галогенами, тобто під час взаємодії активних металів з активними неметалами. Проте і в цих сполуках електронна густина між йонами не дорівнює нулю, і тому можна говорити лише про переважне виявлення йонного зв'язку.

Навіть у типових іонних сполуках ($NaCl$, KF) не відбувається повне розділення негативного і позитивного зарядів, тобто повний перехід електрона від одного атома до іншого. Так, у кристалі $NaCl$ заряди іонів Cl^- і Na^+ становлять лише по 0,85 заряду електрона. Тому іонний зв'язок слід розглядати як граничний випадок полярного ковалентного зв'язку.

Характерною особливістю іонного зв'язку є його **ненасичуваність і ненапрявленість**.

Взаємодію двох різнойменно заряджених іонів не можна звести до повної компенсації силових полів. Тому однойменно заряджені іони можуть притягати до себе будь-яку кількість іонів з протилежним знаком, тобто іонний зв'язок характеризується ненасичуваністю.

У разі утворення іонного зв'язку електронні хмари атомів, що взаємодіють, перекриваються так, що ділянка підвищеної електронної густини розміщується симетрично відносно обох атомів, тому іонний зв'язок ненапрявлений. Через ненасичуваність і ненапрявленість іонного зв'язку сполучення окремих іонів приводить до утворення великих агрегатів – кристалів, а не завершується утворенням певних молекул.

Саме завдяки неспрямованості і ненасичуваності іонного зв'язку енергетично вигідно, щоб кожен іон був оточений максимальним числом іонів протилежного знака. Проте внаслідок відштовхування однойменно заряджених іонів стійкість системи досягається лише за певної взаємної їх координації.

Отже, за звичайних умов іонні сполуки є кристалічними речовинами. Поняття простих двохіонних молекул для іонних сполук втрачає зміст; кристал у цілому можна розглядати як гігантську молекулу, що складається з великого числа іонів.

Іонний зв'язок, крім сполук, утворених атомами активних металів і активних неметалів, характерний і для твердих гідроксидів найактивніших металів (KOH, NaOH, RbOH, CsOH). До іонних сполук належить також велика кількість солей Оксигеновмісних кислот. Кристалічні ґратки таких солей складаються з позитивно заряджених іонів металів та негативно заряджених кислотних залишків. В залежності від розміру іонів, що утворюють кристалічну ґратку утворюються різні за просторовим розміщенням кристалічні ґратки (рис.11).

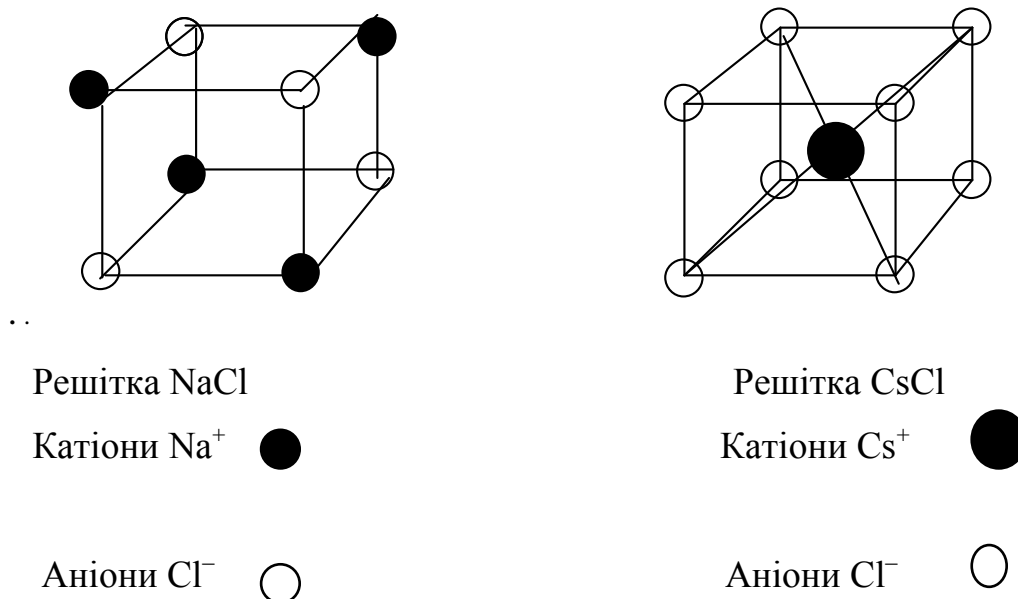


Рисунок 11

4 Металічний зв'язок

Природу хімічного зв'язку в металах можна пояснити, виходячи з двох характерних особливостей металів, які відрізняють їх як від ковалентних, так і від іонних сполук. Метали, по-перше, порівняно з іншими речовинами виявляють високі електро- і теплопровідність, по-друге, за звичайних умов вони є кристалічними речовинами з високими координаційними числами. З

першої особливості металів можна зробити висновок, що частина електронів може переміщуватись по всьому зразку металу, з другої—що атоми металу не сполучені один з одним локалізованими двохелектронними зв'язками, оскільки валентних електронів атома металу недостатньо для утворення подібних зв'язків з усіма сусідніми атомами.

Більшість металів кристалізується в об'ємноцентрованих кубічних, гранецентрованих кубічних і щільно упакованих гексагональних ґратках. Наприклад, Літій кристалізується в кубічних об'ємноцентрованих ґратках (рис. 12); кожний з його атомів оточений у кристалі вісьмома іншими. Для утворення двохелектронних зв'язків у подібній структурі атоми Літію повинні були б віддати по вісім електронів, що неможливо, оскільки вони мають лише по одному валентному електрону .

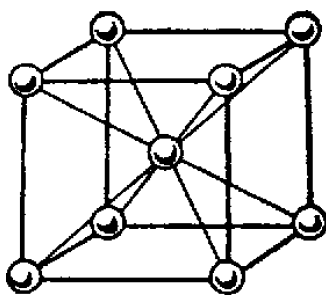


Рисунок 12 - Кубічна об'ємноцентрована ґратка

Це свідчить про те, що, на відміну від ковалентних і іонних сполук у металах, невелика кількість електронів одночасно сполучає велику кількість ядер, а самі електрони можуть вільно переміщуватись у металах, отже, у металах має місце сильно делокалізований хімічний зв'язок. Спрощено метал можна розглядати як щільно упаковану структуру з катіонів, сполучених один з одним спільними електронами (електронним газом).

Здавалося б, що збільшення числа сполучених з даним атомом інших атомів металу повинно привести до ослаблення зв'язку між ними. Насправді ж це не так, металічний зв'язок характеризується високою міцністю. Міцність металічного зв'язку визначається за енергією атомізації металу (енергія,

потрібна для переведення металу з твердого стану в поодинокі атоми).

Узагальненням валентних електронів металічний зв'язок дещо нагадує ковалентний. Проте на відміну від ковалентного, який сполучає два атоми, металічний зв'язок сполучає всі атоми даного кристала, і всі вони беруть участь в узагальненні валентних електронів; валентні електрони не належать якійсь одній парі атомів. Ковалентний зв'язок у твердому тілі не допускає взаємного зміщення атомів без розриву самого тіла, а в металах можливе досить значне взаємне зміщення атомів без порушення зв'язку. Тому для кристалічних сполук з атомним типом зв'язку характерна крихкість, а для металів — пластичність.

У вузлах кристалічних ґраток металу розміщуються не тільки відповідні катіони металів, а й нейтральні атоми, тому в металах частково виявляється звичайний ковалентний зв'язок. У разі переходу від лужних і лужноземельних металів до перехідних здатність до сублімації зменшується, що можна пояснити зростанням частки ковалентного зв'язку між атомами.

Саме тому, що в металах завжди якась частка валентних електронів локалізована, металічний зв'язок іноді розглядають як різновид ковалентного зв'язку, що здійснюється блукаючими електронними парами.

5 Сили міжмолекулярної взаємодії. Водневий зв'язок

Вивчаючи властивості різних речовин, поряд з внутрішньомолекулярною взаємодією, зумовленою дією валентних (хімічних) сил, слід враховувати і міжмолекулярну взаємодію. В разі розширення газів, конденсації, адсорбції, розчинення і багатьох інших процесів виявляється дія саме цих сил. На честь ученого, який запропонував рівняння стану газу, що враховує міжмолекулярну взаємодію, міжмолекулярні сили називаються силами Ван дер Ваальса.

Міжмолекулярна взаємодія відрізняється від хімічної тим, що вона виявляється на значно більших відстанях і характеризується відсутністю насичуваності, малою енергією, не специфічна.

Сили міжмолекулярної взаємодії мають електричну природу. Між полярними молекулами виникає електростатична взаємодія, яка носить назву

орієнтаційної. Молекули орієнтуються одна відносно одної різнойменно зарядженими частинами, внаслідок чого виникає взаємне притягання їх. Орієнтаційні сили, що виникають між молекулами, тим більші, чим більший дипольний момент молекул. З підвищенням температури орієнтаційні сили послаблюються, що пов'язано з порушенням взаємної орієнтації молекул внаслідок їх теплового руху.

Якщо молекула, що має сталий дипольний момент, наближається до неполярної молекули, вона зумовлює зміщення в ній електронної густини і появу наведеного або індукованого диполя.

Індуквані диполі можуть виникати і між неполярними молекулами внаслідок того, що кожний атом створює навколо себе електричне поле, яке поляризує сусідню молекулу. Диполь, що утворився, в свою чергу, поляризує сусідні молекули, що й приводить до їх притягання; індукційна взаємодія характерна також і для полярних молекул, але в цьому разі вона значно слабкіша, ніж орієнтаційна.

Індуквані диполі взаємодіють тим сильніше, чим легше деформується молекула. Енергія взаємодії таких молекул підвищується із збільшенням дипольного моменту і швидко знижується із зростанням відстані між центрами диполів. Від температури енергія не залежить, оскільки наведення диполів відбувається за будь-якого просторового розміщення молекул.

Енергія міжмолекулярної взаємодії складається не лише з енергії орієнтаційної й енергії індукційної взаємодії (взаємодія індукованих диполів). Для таких речовин, як неон, аргон, обидві зазначені складові дорівнюють нулю, однак ці інертні гази зріджуються, що свідчить про наявність ще однієї складової міжмолекулярних сил, яка пов'язана з рухом електронів у молекулах. Рухом електронів в атомах і молекулах зумовлено виникнення миттєвої поляризації: на дуже короткий проміжок часу виникають і відразу ж зникають дипольні моменти. Дія миттєвих диполів виявляється в силах притягання. Така взаємодія називається дисперсійною. Дисперсійні сили діють між частинками будь-яких конденсованих речовин. Енергія міжмолекулярної взаємодії

невелика, вона становить 8—16 кДж/моль.

Під час сполучення атома Гідрогену з сильно електронегативним елементом (Флуором, Оксигеном, Нітрогеном тощо) може утворитись ще один додатковий зв'язок—водневий. Цю здатність атома Гідрогену вперше помітили М.О. Ільїнський та М.М. Бекетов ще в 80-х роках минулого століття. Енергія водневого зв'язку невелика (8—40 кДж/моль), але, оскільки для нього характерна напрямленість і насичуваність, його можна вважати проміжним між ковалентним зв'язком і міжмолекулярними взаємодіями. Водневий зв'язок утворюється між атомами Гідрогену й атомами електронегативних елементів різних молекул однієї й тієї самої речовини, які мають неподілені пари електронів.

Механізм утворення водневого зв'язку значною мірою зводиться до донорно-акцепторної взаємодії, при цьому донором є атом електронегативного елемента, акцептором – атом Гідрогену (протон).

Водневий зв'язок тим сильніший, чим більша електронегативність атома-партнера і чим менші його розміри, тому водневий зв'язок характерний для сполук Гідрогену з Флуором, Оксигеном, меншою мірою – з Нітрогеном, Хлором, Сульфуром. Не ослаблюючи зв'язку з атомом елемента, з яким він утворює полярний ковалентний зв'язок, атом Гідрогену притягує електрони електронегативного елемента від іншої молекули сполуки. Цю здатність атома Гідрогену можна пояснити його малим розміром і здатністю проникати в електронні оболонки інших атомів.

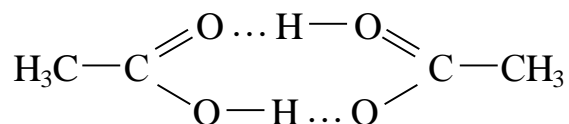
Завдяки водневим зв'язкам, молекули фтороводню сполучаються в складні асоціати. У пароподібному стані фтороводень складається з полімерних молекул $(\text{HF})_n$. За температури кипіння HF середнє значення n близьке до 4. Утворення полімерних молекул $(\text{HF})_n$, завдяки виникненню водневого зв'язку, можна зобразити так:



Асоціація молекул у рідинах часто зумовлена наявністю водневих зв'язків. Крім води, явище асоціації такого типу вивчено для органічних кислот.

Форміатна, ацетатна, монохлорацетатна кислоти утворюють асоціати двох видів: ланцюгові і циклічні димери.

Водневі зв'язки позначають трьома крапками. Наприклад, ацетатна кислота як у рідкій, так і в газоподібній фазі існує в основному у вигляді димера:



Вода є рідиною з асоційованими молекулами, цим можна пояснити високу температуру її кипіння.

Водневі зв'язки зумовлюють утворення асоціатів багатьох сполук, що мають сильно поляризовані з'єднання А—Н (А—активний неметал), які містять у своєму складі гідроксильні, карбоксильні та аміногрупи.

Вода, аміак, спирти та інші рідини відрізняються від неасоційованих рідин здатністю до асоціації. Асоціацією зумовлено підвищення температур плавлення, кипіння і теплоти пароутворення речовин, зміна їх розчинності тощо.

Всі розглянуті приклади стосувались міжмолекулярного водневого зв'язку. Трапляються випадки, коли водневим зв'язком сполучаються атоми однієї й тієї самої молекули. Такий зв'язок називається внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. Найчастіше він виникає в молекулах органічних сполук, що містять гідроксильні групи та аміногрупи.

Водневий зв'язок значно слабкіший, ніж ковалентний або іонний, однак він, порівняно з дисперсійними силами, значно полегшує перехід речовин із газоподібного стану в рідкий або твердий.

Важливу роль водневі зв'язки відіграють у структурі води і льоду. Так, у кристалі льоду (рис.13) кожен атом Оксигену оточений чотирма іншими атомами Оксигену так, що утворюється тетраедр; між атомами Оксигену розміщуються атоми Гідрогену, два з яких сполучені з атомами Оксигену полярними ковалентними зв'язками ($d = 0,099 \text{ нм}$), а два інших – водневими ($d = 0,176 \text{ нм}$), тобто входять до складу двох інших молекул води. Утворюється

ажурна структура, чим і пояснюється невелика густина льоду. Під час танення льоду водневі зв'язки частково руйнуються, відстань між молекулами води зменшується, тому густина води зростає. Під час нагрівання води, з одного боку, збільшується її об'єм, а з другого – руйнуються водневі зв'язки, що зумовлює зменшення об'єму води. Внаслідок цього максимальну густина вода має за температури 4°C.

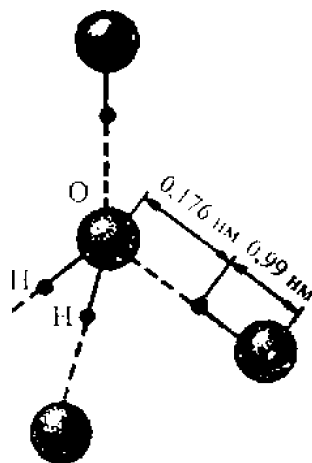


Рисунок 13 - Фрагмент структури льоду

6 Агрегатний стан речовини

За звичайних умов атоми і молекули не існують індивідуально, вони завжди є тільки частинками більш високої організації речовини—так званого агрегатного стану.

Залежно від зовнішніх умов, речовина може перебувати в одному з чотирьох агрегатних станів: плазма, газоподібний, рідкий і твердий. Існування речовини в тому чи іншому агрегатному стані залежить від природи матеріальних частинок, що за даних умов утворюють речовину, і характеру їх взаємодії. Цими матеріальними частинками можуть бути іони, атоми, прості і полімерні молекули.

Для кожного агрегатного стану речовини характерний певний рух одних частинок відносно інших, який залежить від типу їх взаємодії між собою.

Сили притягання частинок в усіх випадках мають електричну природу, тобто пов'язані із взаємодією електронів. Перехід речовини з одного агре-

гатного стану в інший обов'язково супроводжується зміною її структури.

Найбільш хаотичним є рух частинок у речовині, що перебуває у стані плазми. Плазма виникає за дуже високих температур, за яких речовина перетворюється на суміш молекулярних або атомних іонів і електронів. Речовина перебуває у стані плазми в багатьох космічних тілах, в яких підтримуються високі температури; добувають плазму в лабораторних установках під час дослідження термоядерних процесів.

Величезним згустком плазми є Сонце. В стані плазми перебуває основна маса космічної речовини—зірки, міжзоряна речовина тощо. В земних умовах плазма виникає в блискавках, електричній дузі, освітлювальній речовині Неонових та аргонових ламп, полум'ї пальника.

Особливістю плазми є те, що, незважаючи на загальну електронейтральність, вона часто буває неоднорідною відносно внутрішнього розподілу зарядів, і в ній легко виникає коливання зарядів. Внаслідок цього плазма стає джерелом електромагнітних коливань.

Характерна особливість газу — здатність його молекул (атомів) не утримуватись разом, а вільно переміщуватися в об'ємі, значно більшому, ніж об'єм самих частинок. Сили міжмолекулярної взаємодії виявляються в газах лише в ті моменти, коли молекули наближаються одна до одної на дуже короткі відстані.

Слабка міжмолекулярна взаємодія зумовлює малу густину газів і їхні основні специфічні властивості — здатність до безмежного розширення і створення тиску на стінки посудини, що чинить опір.

Стан газу характеризують його температурою, тиском і об'ємом. Вважається, що газ перебуває за нормальних умов, якщо його температура становить 0°C ($273,15\text{ K}$), а тиск 760 мм рт. ст. (101325 Па).

У рідинах відстань між молекулами значно менша, ніж у газах, тому сили взаємодії між молекулами виявляються значно більшою мірою. Цих сили достатньо для того, щоб чинити опір невпорядкованому руху молекул, але недостатньо для усунення переміщення одних частинок відносно інших. Рідкий

стан речовини є проміжним між газоподібним і твердим.

Подібно до твердих тіл, рідини мають певну структуру. Наприклад, структура рідкої води нагадує структуру льоду. У воді, що перебуває в рідкому стані, молекули H_2O теж сполучені між собою водневими зв'язками, і для більшості молекул зберігається тетраедричне оточення. Проте, на відміну від льоду, в рідкій воді спостерігається лише «ближній порядок» (місцева впорядкованість у розміщенні частинок у просторі).

Крім цього, мала стисливість рідин і відносно висока густина наближає їх до твердих тіл і вказує на наявність хоч і не жорстких, але все ж значних сил міжмолекулярної взаємодії між частинками.

Отже, рідини, з одного боку, характеризуються наявністю певного об'єму, а з другого,—відсутністю певної форми. За температур, близьких до температур тверднення, спостерігається впорядкованість внутрішньої структури рідин; з підвищенням температури до температури кипіння рідин посилюється неупорядкований рух молекул.

Фізичні методи дослідження, зокрема, рентгеноструктурний та рентгено-спектральний аналізи допомогли виявити відмінність між рідким та твердим станами речовини. У кристалах атоми, іони або молекули відносно якоїсь однієї частинки розподілені у суворо визначеному порядку (ближньому й дальньому), у рідинах можна виявити тільки ближній порядок. У рідин атоми, іони або молекули оточені певною кількістю сусідів, цим і обмежується порядок їх розміщення. Подібна будова характерна і для речовин типу смоли, скла, які хоч і позбавлені текучості, але не утворюють кристалічних структур. Такі речовини називаються аморфними. Отже, структура аморфних речовин характеризується ближнім порядком, хоч аморфні речовини є твердими тілами. На зломі шматка аморфної речовини не можна виявити жодних ознак кристалічної будови. На відміну від кристалічних речовин, аморфні речовини не мають сталої температури плавлення.

У твердому стані більшість речовин має кристалічну будову, яка характеризується цілком певною орієнтацією частинок. Цим визначається і зовнішня

форма твердих речовин у вигляді будь-якого багатогранника — кристала.

В ідеальному випадку кристал обмежений плоскими гранями, що перетинаються у вершинах і прямолінійних ребрах. Поодинокі кристали (монокристали) іноді трапляються у природі, їх також добувають штучно. Проте більшість кристалічних тіл — це полікристали – сукупність великої кількості по-різному орієнтованих дрібних кристалів, причому форма всього кристала неправильна, а форма дрібних, складових кристалів - правильна.

Класифікують кристалічні форми за симетрією кристалів. Форми кристалів вивчає геометрична кристалографія.

Симетрія зовнішньої форми кристала відображує симетрію внутрішньої його структури, тобто правильну періодичність розміщення частинок у вузлах просторових ґраток того чи іншого типу. Просторові ґратки можна розглядати як побудовані з елементарних комірок. Елементарна комірка — це паралелепіпед найменшого об'єму, який можна виділити в ґратках, і повторенням якого в просторі можна отримати всі кристалічні ґратки. Кристалічні ґратки—це просторовий каркас, утворений прямими лініями, що перетинаються; у точках перетину (вузлах кристалічних ґраток) розміщені частинки. Частинки в кристалах здійснюють лише теплові коливання поблизу стану рівноваги.

Більш-менш правильна геометрична форма кристалів є важливою, але не єдиною ознакою кристалічної структури речовини. Характерною особливістю кристалічних тіл, що впливає з їхньої будови, є анізотропія. Анізотропія виявляється в неоднакових фізичних властивостях кристала у різних його напрямках. Так, хоча в кристалі речовина цілком однорідна, механічні, електричні та інші властивості кристалів залежать від напрямку, в якому їх визначають.

Внутрішню структуру кристалів досліджують за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Залежно від природи частинок, розміщених у вузлах кристалічних ґраток, і від того, які сили взаємодії є між ними, розрізняють іонні, атомні, молекулярні і металічні ґратки.

У вузлах іонних ґраток розміщені позитивно і негативно заряджені іони, між якими діють сили електростатичної взаємодії. Іонні ґратки характерні для іонних сполук. На рис. 14 зображені кристалічні ґратки Хлориду натрію. Іони одного виду, наприклад Cl^- , розміщуються у вершинах куба і в центрах кожної з його граней, тобто розміщення іонів одного виду таке саме, як і в разі кубічної щільної упаковки. Координаційне число для іонів як Na^+ , так і Cl^- у структурі NaCl дорівнює 6.

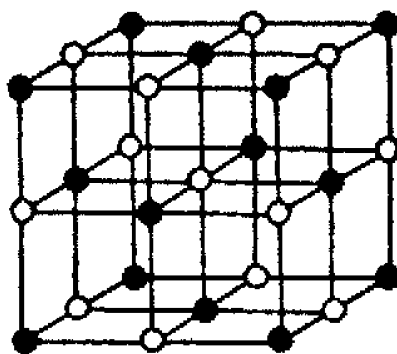


Рисунок 14 - Йонні кристалічні ґратки хлориду натрію

○ – Na^+ , ● – Cl^-

До сполук з іонними ґратками належать більшість солей і деякі оксиди. Іонні сполуки мають порівняно високу температуру плавлення, велику твердість, малу леткість. Іонні ґратки міцніші, ніж молекулярні, але слабкіші, ніж атомні. Безліч іонних кристалів мають багатоатомні іони.

У вузлах атомних кристалічних ґраток розміщені атоми, сполучені один з одним ковалентним зв'язком. До речовин з атомними кристалічними ґратками належать алмаз (рис.15), силіцій тощо. Ці речовини мають високу твердість, тугоплавкі, практично не розчиняються в жодному розчиннику. Всі ці властивості зумовлені міцністю ковалентних зв'язків.

Молекулярні ґратки характерні для багатьох речовин: неметалів (за винятком вуглецю і силіцію), більшості органічних сполук і багатьох неорганічних. У вузлах молекулярних кристалічних ґраток розміщені молекули, між якими діють міжмолекулярні сили. Структура молекулярних

кристалів, утворених неполярними молекулами, як правило, зумовлена дисперсійною взаємодією. Оскільки дисперсійні сили ненасичені і ненапрямлені, кристали, утворені неполярними сферичними і гантелеподібними молекулами, характеризуються високими координаційними числами. Так, тверді водень і гелій мають щільну гексагональну упаковку (координаційне число становить 12).

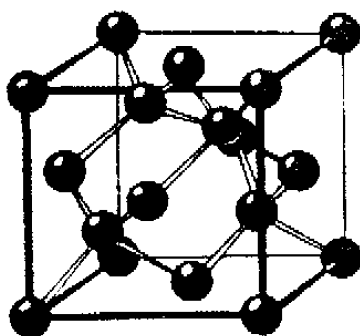


Рисунок 15 - Атомна кристалічна ґратка алмазу

Молекулярні ґратки характерні для багатьох речовин: неметалів (за винятком вуглецю і силіцію), більшості органічних сполук і багатьох неорганічних. У вузлах молекулярних кристалічних ґраток розміщені молекули, між якими діють міжмолекулярні сили. Структура молекулярних кристалів, утворених неполярними молекулами, як правило, зумовлена дисперсійною взаємодією. Оскільки дисперсійні сили ненасичені і ненапрямлені, кристали, утворені неполярними сферичними і гантелеподібними молекулами, характеризуються високими координаційними числами. Так, тверді водень і гелій мають щільну гексагональну упаковку (координаційне число становить 12).

Речовини з молекулярними кристалічними ґратками мають невелику твердість, легкоплавкі і леткі.

Металічні ґратки властиві металам. У вузлах металічних ґраток розміщені позитивно заряджені іони або нейтральні атоми металу, між якими рухаються

спільні електрони.

Проте існують речовини, кристалічні ґратки яких можна розглядати як проміжні між іонними й атомними або між атомними й металічними. До таких речовин належить графіт. Атоми Карбону в графіті в одних напрямках сполучені ковалентними зв'язками, а в інших — металічними. У таких сполуках, як оксид берилію, сульфід цинку, зв'язок між частинками, розміщеними у вузлах кристалічних ґраток, частково іонний, а частково ковалентний.

Трапляються випадки, коли одна й та сама речовина існує в різних кристалічних формах, які відрізняються за внутрішньою будовою, а отже, і за фізико-хімічними властивостями. Таке явище називається поліморфізмом. Прикладом може бути червоний йодид меркурію(II) HgI_2 , кристали якого за нормальних умов мають тетрагональну форму, а за температури $+131^\circ\text{C}$ ромбічну. У цьому разі колір сполуки змінюється на жовтий.

РОЗДІЛ 2. ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

ТЕМА 1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

План

1. Основні поняття хімічної термодинаміки.
2. Внутрішня енергія та ентальпія. Перший закон термодинаміки.
3. Термохімія. Закон Гесса.
4. Ентропія та енергія Гіббса. Умови самочинного перебігу хімічних реакцій.

1 Основні поняття хімічної термодинаміки

Хімічна термодинаміка – одна з важливіших частин хімічної науки. Вона вивчає **енергетичні зміни**, які супроводжують хімічні процеси. Знання хімічної термодинаміки дозволяє з'ясувати можливість процесу відбуватися самочинно, а також визначити **теплоту процесу** та **роботу**, яку виконує система. Особливістю хімічної термодинаміки є те, що вона не розглядає швидкість і механізм процесу.

Для зручності розглядання процесу увесь світ поділяють на **систему** та **навколишнє середовище**. Термодинамічною системою називають частину світу яка відокремлена від навколишнього середовища дійсними або умовними межами і в якій розглядається перебіг якогось процесу.

Розрізняють такі системи:

- **ізольовані** (нема обміну енергією та речовиною);
- **замкнені** (нема обміну речовиною, є обмін енергією);
- **відчинені** (є обмін речовиною та енергією).

У хімічній термодинаміці користуються так званими термодинамічними функціями (характеристиками), які дають змогу охарактеризувати стан системи і зміни, що відбуваються в ній. Серед останніх важливе значення для хіміків мають **внутрішня енергія U** , **ентальпія H** , **ентропія S** , **енергія Гіббса G** тощо.

2 Внутрішня енергія та ентальпія. Перший закон термодинаміки

Важливим первинним поняттям хімічної термодинаміки є **внутрішня енергія (U)**. Під внутрішньою енергією системи U слід розуміти загальний її запас, тобто енергію поступального й обертального руху молекул, енергію внутрішньомолекулярних коливань атомів і атомних груп, енергію руху електронів в атомах, внутрішньоядерну енергію, тобто усі види енергії, крім кінетичної і потенціальної енергії системи в цілому. Формами передачі енергії є **теплота (Q)** і **робота (A)**. Під величиною A розуміють роботу, що протидіє всім силам, які діють на систему (зовнішній тиск, електричне і магнітне поля тощо).

Хімічні процеси відбуваються з виділенням або поглинанням теплоти. Реакції, що відбуваються з виділенням теплоти, називають **екзотермічними**, а реакції, під час перебігу яких теплота поглинається,— **ендотермічними**. Так, реакції горіння, нейтралізації кислот лугами супроводжуються виділенням значної кількості теплоти. Виділення теплоти під час взаємодії речовин свідчить про те, що вони мають певний запас енергії у прихованому вигляді. Енергія, яка прихована в речовинах і вивільнюється під час хімічних і деяких фізичних процесів, називається внутрішньою енергією речовини. Один з фундаментальних законів природи – **закон збереження енергії (перший закон термодинаміки)**:

Енергія не зникає і не утворюється з нічого, вона переходить з однієї форми в іншу в еквівалентних кількостях

Для ізольованої системи перший закон термодинаміки можна конкретизувати:

Внутрішня енергія ізольованої системи – стала. ($U = \text{const}$, $\Delta U = 0$)

Для замкненої системи така конкретизація буде:

Теплота, що дістається системі, йде на зміну внутрішньої енергії та виконання роботи.

Математичний запис цього положення має вигляд.:

$$\boxed{Q = \Delta U + A}, \quad (1.1)$$

де $\Delta U = U_{\text{кін}} - U_{\text{почат.}}$

В більшості випадків в якості роботи процесу ми будемо розглядати роботу розширення або стиснення, яка дорівнює: $A = p \Delta V$. В такому випадку рівняння (1.1) запишеться.:

$$\boxed{Q = \Delta U + p \Delta V}$$

Розглянемо два випадки.

Перший $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$, $p \Delta V = 0$.

$$Q_V = \Delta U.$$

Тобто, **тепловий ефект за сталим об'ємом дорівнює зміні внутрішньої енергії.**

Другий $p = \text{const}$; $Q = \Delta U + p \Delta V = \Delta U + \Delta (p V) = \Delta (U + p V)$.

Позначимо $U + p V = H$ та назвемо цю нову функцію – **ентальпія**.

$$\boxed{Q_P = \Delta H.}$$

Тобто, **тепловий ефект за сталим тиском дорівнює зміні ентальпії.**

Під час термодинамічних розрахунків прийнято вважати теплоту, що виділяється системою, від'ємною (система втрачає енергію).

3 Термохімія. Закон Гесса

Хімічні реакції, як правило, супроводжуються виділенням або поглинанням тепла – **тепловими ефектами**. Кількість теплоти, що виділяється або поглинається, називається тепловим ефектом реакції. Теплові ефекти хімічних

процесів вивчає **термохімія**.

Кількісні дослідження теплових ефектів різних речовин вперше виконали в 1780—1784рр. А.Л. Лавуазьє і П.С. Лаплас.

Щоб забезпечити можливість порівняння теплових ефектів різних реакцій, термохімічні розрахунки слід робити відносно одного моля сполуки при температурі **25 °C (298,15 K)** і тиску **101 кПа (1 атм)**. Теплові ефекти, визначені за таких умов, називають **стандартними**.

Теплові ефекти можна зазначати поряд з рівняннями хімічних реакцій. Рівняння, біля яких зазначено тепловий ефект, називають **термохімічними**. Величину теплового ефекту записують праворуч від рівняння із знаком «мінус» ($\Delta H < 0$), якщо реакція **екзотермічна**, і зі знаком «плюс» ($\Delta H > 0$)— якщо **ендотермічна**.

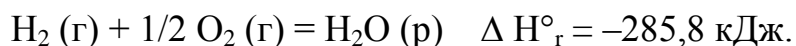
Кількість теплоти, що виділяється або поглинається під час утворення одного моля хімічної сполуки з простих речовин, називається **теплотою (ентальпією) утворення** даної сполуки. Так, теплота утворення води дорівнює 285,8 кДж/моль; це означає, що в процесі утворення 18 г рідкої води з 2 г водню і 16 г кисню виділяється 285,8 кДж енергії у вигляді теплоти.

А.Л. Лавуазьє і П.С. Лаплас довели, що теплота розкладання даної сполуки чисельно дорівнює теплоті її утворення, але має протилежний знак – це **перший закон термохімії**. З цього закону випливає, що чим більше теплоти виділяється під час утворення тієї чи іншої сполуки, тим більше теплоти слід затратити на її розкладання.

Визначені для речовин, що перебувають у стандартному стані, стандартні значення ентальпії та інших термодинамічних величин позначають відповідним символом з індексом зверху H° . Стандартна ентальпія утворення речовини ΔH_f° – це зміна ентальпії в процесі утворення даної речовини, що перебуває в стандартному стані, з термодинамічно стабільних форм простих речовин, що також перебувають у стандартних станах. Стандартні теплоти утворення відомі для багатьох речовин, вони зведені в таблиці.

Теплоти утворення простих речовин, стійких за стандартних умов (графіт,

ромбічна сірка, кристалічний йод тощо), приймають такими, що дорівнюють нулю. В термохімічних рівняннях зазначають стан речовини: (к) – кристалічний, (р) — рідкий, (г) — газоподібний. Термохімічне рівняння реакції утворення води в рідкому стані можна записати так:



Важливою характеристикою речовин, що застосовуються як паливо, є їхня питома теплота згоряння, яку прийнято визначати відносно 1 кг або 1 м³ (для газів) речовини. Величина теплового ефекту залежить від природи вихідних речовин і продуктів реакції, від їх агрегатного стану, а також від температури і тиску.

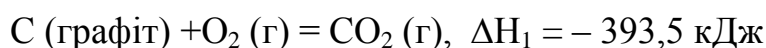
Оскільки більшість хімічних реакцій проводять при сталому тиску, основну увагу ми приділятимемо ізобарним процесам.

В основі термохімічних розрахунків лежить закон, відкритий російським вченим Г.І. Гессом у 1840 р. Цей закон формулюється так:

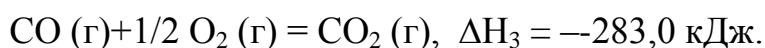
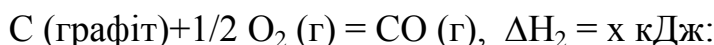
Тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового та кінцевого станів вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від проміжних стадій процесу.

Цей закон іноді називають другим законом термохімії. Закон Гесса справедливий лише за умови сталого тиску або об'єму. Раніше було доведено, що при сталому об'ємі тепловий ефект дорівнює зміні внутрішньої енергії ($Q_V = \Delta U$), а при сталому тиску зміні ентальпії ($Q_P = \Delta H$).

Закон Гесса дає змогу обчислювати теплові ефекти в тих випадках, коли їх неможливо виміряти безпосередньо. Покажемо це на прикладі добування оксиду карбону(II) з графіту. Виміряти тепловий ефект реакції утворення оксиду карбону(II) з графіту і кисню дуже важко, оскільки під час згоряння графіту утворюється суміш CO + CO₂ (у разі недостатньої кількості кисню). Теплоту утворення CO можна обчислити, знаючи теплоту (ентальпію) згоряння (-283,0 кДж/моль) і теплоту (ентальпію) утворення оксиду карбону(IV) (-393,5 кДж/моль). Термохімічне рівняння згоряння графіту



можна записати у дві стадії:



Записавши термохімічні рівняння, що відповідають цим стадіям, дістанемо сумарне рівняння:



Тепловий ефект сумарної реакції (згідно з законом Гесса) дорівнює тепловому ефекту реакції безпосереднього згоряння графіту, тобто

$$(x + 283,0) \text{ кДж} = 393,5 \text{ кДж}, \text{ звідки } x = -110,5 \text{ кДж}.$$

Отже, термохімічне рівняння утворення оксиду карбону(II) можна записати так:



Із закону Гесса, який є одним із висновків закону збереження енергії, випливає два важливих **наслідки**:

Перший наслідок з закону Гесса

Стандартний тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних теплот утворення продуктів реакції з відніманням суми стандартних теплот утворення вихідних речовин.

Математично це можна записати так:

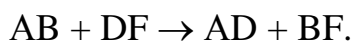
$$\Delta H_r^\circ = (\sum \nu \Delta H_f^\circ)_{\text{прод}} - (\sum \nu \Delta H_f^\circ)_{\text{почат}},$$

де ΔH_r° – тепловий ефект реакції (індекс r позначає реакцію – reaction);

ΔH_f° – теплота утворення (індекс f позначає утворення – formation);

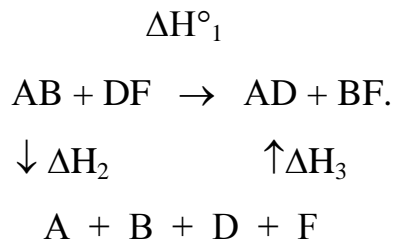
ν – стехіометричний коефіцієнт.

Для обґрунтування першого наслідку розглянемо реакцію:



Цю реакцію можна провести іншим шляхом: спочатку розкласти сполуки AB і DF на прості речовини (A + B і D + F); потім ці речовини реагують з

утворенням продуктів реакції AD і BF. Ці перетворення можна зобразити схемою:



Згідно з законом Гесса $\Delta H^{\circ}_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$. Але ΔH°_1 – це тепловий ефект реакції, ΔH_2 – це сума теплот утворення вихідних речовин (AB і +DF) з оборотним знаком, ΔH_3 це сума теплот утворення кінцевих речовин (AD + BF). В загальному вигляді можна записати:

$$\Delta H_r^{\circ} = (\sum \nu \Delta H_f^{\circ})_{\text{прод}} - (\sum \nu \Delta H_f^{\circ})_{\text{почат}}$$

Другий наслідок з закону Гесса:

Стандартний тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних теплот згоряння вихідних речовин з відніманням суми стандартних теплот згоряння продуктів реакції.

$$\Delta H_r^{\circ} = (\sum \nu \Delta H_{\text{comb}}^{\circ})_{\text{почат}} - (\sum \nu \Delta H_{\text{comb}}^{\circ})_{\text{прод}}$$

де $\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}$ – теплоти згоряння (combustion).

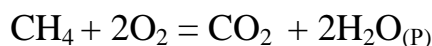
В пожежній справі розрізняють **вищу** та **нижчу** теплоти згоряння. Вищою теплою згоряння називають кількість тепла, що вилучається при повному згорянні 1 кг або 1 м³ (для газів) горючої речовини за умови, що утворюється рідка вода. Нижчою теплою згоряння називають кількість тепла, що вилучається при повному згорянні 1 кг або 1 м³ (для газів) горючої речовини за умови, що утворюється водяна пара.

Приклад.

Розрахувати вищу та нижчу теплоти згоряння метану.

Розв'язання.

Для розрахунку вищої теплоти згоряння Q_v запишемо рівняння реакції



Розрахунки проводимо згідно з наслідком з закону Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{в}) &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(P)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = \\ &= -393.5 + 2 \times (-285.8) - (-74.8) - 0 = -890.3 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Розрахунок виконано для 1 молю метану (22.4 л) . Зробимо перерахунок на 1 кубічний метр (1000 л).

$$Q_{\text{в}} = -890.3 \times 1000 / 22.4 = -39745 \text{ кДж}$$

Для розрахунку $Q_{\text{н}}$ зробимо аналогічні розрахунки, тільки замість рідкої води візьмемо відповідне значення для водяної пари:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{н}) &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = -393.5 + \\ &+ 2 \times (-241.8) - (-74.8) - 0 = -802.3 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$$Q_{\text{н}} = -802.3 \times 1000 / 22.4 = -35804 \text{ кДж.}$$

У випадку необхідності визначення ΔU розрахунок проводять за формулою:

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V,$$

де $p = 101,3 \text{ кПа}$, $\Delta V = V_{\text{кін}} - V_{\text{поч}}$

Дослід показує, що речовини, теплоти згорання яких не перевищують 2000 кДж/кг, не здатні до горіння.

4 Ентропія та енергія Гіббса. Умови самочинного перебігу хімічних реакцій

В якому напрямку відбуваються хімічні процеси? Перший закон термодинаміки не відповідає на це питання. Так, наприклад, перший закон термодинаміки не забороняє процес переходу тепла від холодного тіла до гарячого, він тільки накладає обмеження – скільки тепла одно тіло віддасть другому, стільки тепла прийме друге тіло. Наш досвід підказує, що деякі процеси, не заборонені першим законом термодинаміки, не можуть відбуватися самочинно, а тільки примусово. Наприклад, в побутовому холодильнику під час

його роботи тепло від холодного тіла – холодильника передається в навколишнє середовище. Цей процес відбувається примусово; як тільки холодильник буде вимкнено, почнеться самочинний процес передачі тепла від навколишнього середовища до більш холодного тіла – холодильника. В якості **другого закону термодинаміки** прийнято постулат:

Неможливий самочинний перехід тепла від більш холодного тіла до більш теплого

В рамках класичної термодинаміки це положення не можливо довести. Але можна сказати, що воно є наслідком атомно-молекулярної природи речовини. Це положення є природнім в рамках статистичної термодинаміки, деякі положення якої розглядаються в курсі фізики.

Розгляд системи постулатів та аксіом хімічної термодинаміки виходить за рамки курсу хімії, тому розглядатися не буде. В курсі хімії розглядаються деякі кінцеві висновки.

Для відповіді на питання, в якому напрямку відбуваються хімічні процеси, розглянемо простішу механічну систему: куля, яка знаходиться на поверхні зі складним профілем. (рис.16)

Рисунок 16

В такому випадку куля буде самочинно скатуватися згори до низу, тому що вона прагне мати найменшу потенціальну енергію. Тобто самочинно буде відбуватися процес зі зменшенням потенціальної енергії ($\Delta U < 0$). Хімічні системи більш складні. Зміна енергії такої системи не може визначати напрямок протікання процесу, тому що відомі хімічні реакції, для яких $\Delta U > 0$ (ендотермічні реакції) і $\Delta U < 0$ (екзотермічні реакції). Який же чинник визначає можливість протікання процесу? Для відповіді на це питання розглянемо ізольовану систему ($\Delta U = 0$), в якій знаходиться рідина. Через деякий час над рідиною з'явиться пара. Що примушує молекули рідини переходити в газове становище? Такий процес є енергетично не вигідним, тому що енергія молекули в газовій фазі більша, ніж у стані рідини. Спрощено можна відповісти на це питання так – тепловий рух примушує молекули переходити зі стану з меншою енергією (рідина) в стан з більшою енергією (газ). А чому усі молекули не переходять в газовий стан? Тому, що енергія молекул, що залишилися в стані рідини, поступово зменшується, і процес випаровування поступово гальмується. З розглянутого прикладу можна зробити такий якісний висновок: у випадку хімічних систем напрямок, в якому відбуваються процеси, визначається двома факторами: енергетичним (ΔU або ΔH) і фактором, пов'язаним з тепловим рухом.

В хімічній термодинаміці для врахування останнього фактору впроваджується нова термодинамічна функція **S** – **ентропія**. В курсі фізики буде доведено, що ентропія є мірою неупорядкованості системи. Формально ентропія впроваджується за формулою:

$$dS = \delta Q/T$$

де δQ – нескінченно маленька порція теплоти, T – температура.

Зміну ентропії в хімічних процесах обчислюють як різницю між ентропіями кінцевого і початкового станів системи. Отже, розрахунок ΔS аналогічний обчислення ΔH за законом Гесса. Однак слід мати на увазі, що для простих тіл

$S \neq 0$ (на відміну від ΔH_f°).

$$\Delta S_r^\circ = (\sum \nu S^\circ)_{\text{прод}} - (\sum \nu S^\circ)_{\text{почат}}$$

де S° – абсолютні стандартні ентропії речовин,
 ν – стехіометричний коефіцієнт.

В ізольованій системі фактор енергії штучно відділено ($\Delta U = 0$), тому напрямок процесу визначається лише ентропією.

В ізольованій системі самочинно можуть відбуватися тільки процеси зі збільшенням ентропії. Тобто умовою можливості протікання процесу в ізольованій системі є : $\Delta S \geq 0$

Іншими словами, в ізольованій системі процеси відбуваються в бік збільшення безладу.

В замкненій системі (можливий обмін як речовиною, так і енергією з навколишнім середовищем) напрямок процесу визначається двома факторами: енергетичним (ΔU або ΔH) і ентропійним (ΔS). Для врахування обох факторів введено нову термодинамічну функцію – енергію Гіббса (**G**):

$$G = H - T S$$

де H – ентальпія,

T – температура,

S – ентропія.

В замкненій системі самочинно можуть відбуватись процеси. для яких енергія Гіббса зменшується: $\Delta G < 0$ (при p і $T = \text{const}$).

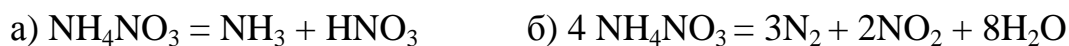
Розрахунок ΔG аналогічний до обчислення ΔH і ΔS :

$$\Delta G_r^\circ = (\sum \nu \Delta G_f^\circ)_{\text{прод}} - (\sum \nu \Delta G_f^\circ)_{\text{почат}}$$

де ΔG_f° – стандартні енергії Гіббса утворення речовин.

Приклад .

Визначити, чи можливе самочинне розкладання нітрату амонію згідно з реакціями:



Розв'язання.

Можливість або неможливість самочинного перебігу хімічної реакції визначається знаком величини зміни енергії Гіббса процесу. Якщо $\Delta G_r^\circ < 0$, реакція принципово можлива, якщо $\Delta G_r^\circ > 0$ - неможлива.

$$\text{а) } \Delta_r G^\circ(\text{а}) = \Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) + \Delta_f G^\circ(\text{HNO}_3) - \Delta_f G^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3) = -16,7 - 79,9 - (-183,9) = 87,3 \text{ кДж.}$$

$$\text{б) } \Delta_r G^\circ(\text{б}) = 3\Delta_f G^\circ(\text{N}_2) + 2\Delta_f G^\circ(\text{NO}_2) + 8\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - 4\Delta_f G^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \\ = 3 \times 0 + 2 \times 52,3 + 8 \times (-228,6) - 4 \times (-183,9) = -1068,6 \text{ кДж.}$$

Відповідь: можливий самочинний перебіг реакції (б).

За допомогою енергій Гіббса можна зробити оцінку пожежонебезпечності речовин. Якщо ΔG° реакції речовини з киснем суттєво менша ніж нуль, то така речовина здатна до горіння.

Крім розрахунків за формулою (2), зміну енергії Гіббса можна розраховувати (при сталих p і T) за формулою:

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

Перебігу процесів сприяють умови $\Delta H < 0$, $T \Delta S > 0$

За низьких температур множник T малий, і абсолютне значення добутку $T \Delta S$ також мале. В цьому разі для реакцій, що відбуваються із значним тепловим ефектом $\Delta H \gg T \Delta S$, у виразі $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ можна знехтувати другим членом. Тобто $\Delta G \approx \Delta H$. Отже, за низьких температур ймовірність перебігу реакції визначається знаком і величиною ΔH . Зокрема, за звичайних температур величина добутку $T \Delta S$ для більшості реакцій значно менша, ніж ΔH . Тому за таких температур екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) відбуваються

самочинно, а ендотермічні ($\Delta H > 0$) — вимушено.

За достатньо високих температур справедливе обернене співвідношення $|\Delta H \ll T\Delta S|$. Тому в цьому разі: $\Delta G \approx -T\Delta S$. Це означає, що за високих температур ентропійний чинник (прагнення до розриву зв'язків) пересилює ентальпійний (прагнення до утворення зв'язків).

Наведені вище наближені рівняння показують, що критерієм напрямку самочинного перебігу реакції за низьких температур може бути знак теплового ефекту реакції, а за високих—знак зміни ентропії, тобто за низьких температур самочинно можуть відбуватися екзотермічні реакції, а за високих — реакції, що супроводжуються збільшенням ентропії.

У разі проміжних температур між високими і низькими на знак і величину ΔG одночасно впливають ентальпійні та ентропійні чинники.

ТЕМА 2. ХІМІЧНА КІНЕТИКА. КАТАЛІЗ

План

1. Основні поняття хімічної кінетики.
2. Залежність швидкості реакції від концентрації. Закон діючих мас.
3. Залежність швидкості реакції від температури.
4. Каталіз. Інгібітори горіння.
5. Поняття про механізм реакцій. Ланцюгові реакції.
6. Швидкість гетерогенних реакцій.
7. Горіння та вибух.

1 Основні поняття хімічної кінетики

Розділ хімії, що вивчає швидкість перебігу різних хімічних реакцій, називається **хімічною кінетикою**. До основних понять хімічної кінетики відносять такі: швидкість хімічної реакції, механізм реакції, кінетичне

рівняння, каталіз, порядок і молекулярність реакції. Хімічна кінетика вивчає як гомогенні, так і гетерогенні реакції. Гомогенними називаються реакції, що відбуваються в однорідному середовищі (гомогенній системі), наприклад, в газоподібній суміші або в рідкому розчині. Гетерогенними називаються реакції, що відбуваються в неоднорідному середовищі (гетерогенній системі)—між речовинами, які перебувають у різних фазах (твердій і рідкій, газоподібній і рідкій тощо). Хімічна взаємодія в цьому разі відбувається на межі поділу фаз. Фаза—це частина системи, відокремлена від інших її частин поверхнею поділу, в разі переходу через яку властивості змінюються стрибкоподібно.

У загальному розумінні швидкість реакції відповідає числу елементарних актів взаємодії, що відбуваються за одиницю часу: для гомогенних реакцій — в одиниці об'єму, для гетерогенних - на одиниці площі поверхні поділу фаз.

Швидкість гомогенної реакції визначається зміною кількості будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу, віднесеної до одиниці об'єму

$$v = (1/V) \, dn/d\tau$$

де V – об'єм,

n – кількість речовини,

τ – час.

Враховуючи, що $n/V = c$, швидкість гомогенних реакцій можна записати так:

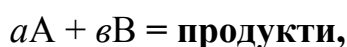
$$v = dc/d\tau$$

Швидкість гомогенної реакції визначається зміною концентрації будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу

Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, а також від наявності каталізатора, інгібітора тощо.

2 Залежність швидкості реакції від концентрації. Закон діючих мас

Речовини можуть взаємодіяти між собою тільки в тому разі, коли їхні молекули (йони) достатньо зблизяться в якійсь точці, тобто зіткнуться, тому швидкість реакції пропорційна числу зіткнень, яких зазнають молекули реагуючих речовин. Число таких зіткнень прямо пропорційне до загальної кількості молекул, тобто їх концентрації, або добутку концентрацій реагуючих речовин. Так, швидкість реакції між речовинами А і В:



(де a і v стехіометричні коефіцієнти), дорівнює:

$$v = k c_A^a c_B^b$$

k —коефіцієнт пропорційності, що називається **константою швидкості** реакції.

Константа швидкості реакції не залежить від концентрацій реагуючих речовин, але залежить від природи речовин і температури. Константа швидкості відповідає швидкості реакції при концентрацій реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л. (Якщо $C=1$, то $v = k$)

Залежність швидкості хімічних реакцій від концентрацій реагуючих речовин була встановлена видатним російським фізикохіміком М. М. Бекетовим, а також норвезькими вченими **К.М. Гульдбергом і П. Вааге**, які в 1867 р. сформулювали цю залежність, відому нині як **закон дії мас**:

Швидкість хімічної реакції за сталої температури прямопропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам.

У загальному вигляді для реакції $aA + vB + cC = \text{продукти}$ закон дії мас можна записати так:

$$v = k c_A^a c_B^b c_C^c$$

Це рівняння називається **кінетичним рівнянням**.

Закон дії мас справедливий для простіших реакцій. Для складних (багатостадійних) реакцій показники ступеня не дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, їх треба визначати експериментально. В такому випадку визначені показники ступеня називають **порядком реакції**.

Розглянемо застосування закону дії мас на прикладі.

Приклад .

Як зміниться швидкість реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, якщо тиск в системі збільшити у два рази?

Розв'язання.

Для газів концентрація речовин прямопропорційна до тиску. Згідно з законом діючих мас $V = k \times C(\text{H}_2)^2 \times C(\text{O}_2)$.

Позначимо початкові концентрації водню - a ; кисню - b .

$$V_1 = k \times a^2 \times b.$$

Після збільшення тиску в два рази концентрація водню буде - $2a$; кисню - $2b$.

$$V_2 = k \times (2a)^2 \times (2b) = 8ka^2b. \quad V_2/V_1 = 8ka^2b/ka^2b = 8,$$

тобто швидкість зросте в 8 разів.

3 Залежність швидкості реакції від температури

Швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає з підвищенням температури. Залежність швидкості хімічних реакцій від температури встановив відомий голандський учений **Я.Г. Вант-Гофф** у 1884 р.:

При підвищенні температури системи на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2—4 рази.

Правило Вант-Гоффа можна виразити співвідношенням:

$$V_{T+10}/V_T = \gamma = 2-4;$$

якщо температура змінюється не на 10 К, то користуються рівнянням:

$$V_{T_2}/V_{T_1} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}.$$

де γ – температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції.

Правило Вант-Гоффа є приблизним правилом, використання його обмежено помірними температурами. Розглянемо приклад розв'язання задачі на використання правила Вант-Гоффа.

Приклад.

Обчислити, у скільки разів збільшиться швидкість реакції, що перебігає у газовій фазі, при підвищенні температури від 20 до 60 градусів за Цельсієм, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3.

Розв'язання.

Згідно з правилом Вант-Гоффа $V(T_2)/V(T_1) = \gamma^{\Delta T/10} = 3^{40/10} = 81$.

Чому швидкість реакцій зростає з підвищенням температури? Можна припустити, що швидкість реакції при збільшенні температури збільшується, завдяки збільшенню числа зіткнень молекул. Але молекулярно-кінетична теорія дає нам, що кількість зіткнень при збільшенні температури збільшується тільки на декілька процентів. З цього факту можна зробити такий висновок, що не всі зіткнення ведуть до хімічної взаємодії. Якщо врахувати, що за звичайних умов кількість зіткнень молекул в газовому становищі за 1 секунду перевищує 10^9 , можна припустити, що тільки невелика кількість зіткнень є ефективною. Встановлено, що ефективними є зіткнення, енергія яких перевищує деяку критичну величину; такі зіткнення називають ефективними або активними. Одна з теорій хімічної кінетики так і зветься – теорією активних зіткнень. Згідно з цією теорією активними є тільки такі молекули, енергія яких перевищує деяку величину. Розподіл молекул за кінетичними енергіями в газовому стані дається **розподіленням Максвела**. На рис.17 зображено розподілення Максвела для температури, близької до кімнатної.

Рисунок 17 - Розподіл молекул за кінетичними енергіями (Розподілення
Максвела)

З приведенного графіку можна зробити висновок, що більша частина молекул має енергію, близьку до середньої. Невелика кількість молекул мають енергію значно більшу ніж середня, та частина молекул має меншу енергію у порівнянні з середньою. Активними є молекули, енергія яких перевищує значення E^* . При підвищенні температури на 10 градусів в 2-4 рази збільшується кількість "активних" молекул.

Більш точно залежність швидкості реакції від температури описується емпіричним **рівнянням Арреніуса**:

$$k = A \times e^{-E_{\text{акт}}/(RT)},$$

де **k** – константа швидкості реакції,

A – константа для кожної реакції,

e – основа натурального логарифма,

E_{акт} – енергія активації,

R – газова стала,

T – температура.

Енергія активації – це надлишкова енергія в порівнянні з середньою, яку повинні мати реагуючі частинки, щоб їхні зіткнення спричинили хімічні взаємодії. На рис.17 енергія активації представляє собою різницю між E^* і $E_{\text{сер}}$. Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин та присутності каталізатора. Розглянемо приклад розв'язання задачі на використання рівняння Арреніуса.

Приклад.

Як зросте швидкість реакції при підвищенні температури з 400 до 450К, якщо відомо, що енергія активації цієї реакції дорівнює 300 кДж/моль?

Розв'язання.

Запишемо рівняння Арреніуса для двох температур.

$$k_{400} = A \times e^{-E(\text{акт})/(R \cdot 400)}, \quad k_{450} = A \times e^{-E(\text{акт})/(R \cdot 450)},$$

При однакових концентраціях відношення швидкостей реакцій буде дорівнювати відношенню констант швидкості:

$$V_{450}/V_{400} = k_{450} / k_{400} = e^{-E(\text{акт})/R (1/450 - 1/400)}$$

Після логарифмування будемо мати:

$$\ln(k_{450} / k_{400}) = (-300000/8.314) \cdot (1/450 - 1/400) = 10,02$$

$$k_{450} / k_{400} = 22471$$

4 Каталіз. Інгібітори горіння

Швидкість реакції можна змінити введенням в реакційну суміш спеціальних речовин. Речовини, які прискорюють швидкість реакції, але не витрачаються в результаті її перебігу, називаються **каталізаторами** (позитивними каталізаторами). Речовини, які сповільнюють швидкість реакції, називаються **інгібіторами** (негативними каталізаторами).

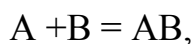
Іноді доводиться мати справу з явищем автокаталізу, коли каталізатором є один із продуктів реакції.

Розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз. Якщо каталізатор перебуває

в одній і тій самій фазі, що й реагуючі речовини, то каталіз називається гомогенним, якщо в різних – гетерогенним. Гетерогенний каталіз зумовлений каталітичною дією поверхні твердого тіла (каталізатора). Такими каталізаторами часто бувають перехідні метали, їхні оксиди та інші сполуки.

Механізм дії каталізатора може бути різним, але найчастіше каталізатор вступає у взаємодію з однією з реагуючих речовин з утворенням проміжних сполук і цим самим спрямовує процес по новому реакційному шляху.

Для гомогенних реакцій встановлено, що каталізатор утворює проміжні реакційноздатні продукти в тій самій фазі. Розглянемо гомогенну реакцію, яка за відсутності каталізатора відбувається повільно:



За наявності каталізатора К ця реакція проходить в дві стадії з достатньою швидкістю:



У результаті перебігу реакції за двома стадіями послідовно утворюються спочатку частинки проміжної сполуки АК, далі активований комплекс АВК, а потім кінцеві продукти з регенерацією каталізатора.

Формально вплив каталізатора на швидкість реакції визначається рівнянням Арреніуса. Але, на відміну від використання цього рівняння в попередньому прикладі, температура буде сталою, а змінюється енергія активації. Розглянемо, як за допомогою рівняння Арреніуса визначити вплив каталізатора на швидкість хімічної реакції.

Приклад.

Введення каталізатора при $T=300\text{ K}$ підвищило швидкість реакції в 100 разів. Як каталізатор змінив енергію активації?

Розв'язання.

Запишемо рівняння Арреніуса для випадку відсутності каталізатора (1) та його присутності (2)

$$k_1 = A \times e^{-E_1/(RT)}; \quad k_2 = A \times e^{-E_2/(RT)};$$

$$k_2/k_1 = e^{(E_1 - E_2)/(RT)}$$

$$\ln(k_2/k_1) = (E_1 - E_2)/(RT)$$

$$(E_1 - E_2) = RT \ln(k_2/k_1) = 8,314 \cdot 300 \ln(100) = 11482 \text{ Дж/моль} = 11,482 \text{ кДж/моль}$$

Наочно вплив каталізатора можна побачити на енергетичній діаграмі реакції (рис.18)

Рисунок 18 - Енергетична діаграма реакції без участі каталізатора (а) та з участю каталізатора (б)

Величина $\Delta E_{\text{акт}}$ – це різниця між енергією утворення активованого комплексу, до складу якого входить каталізатор, і енергією утворення активованого комплексу, до складу якого не входить каталізатор.

Складніший механізм гетерогенного каталізу. В цьому разі суттєву роль відіграє поглинання поверхнею каталізатора частинок, що реагують. Процес також відбувається в кілька стадій. Спочатку частинки вихідних реагентів дифундують до каталізатора і поглинаються його поверхнею (активована адсорбція). Останній процес зумовлює зближення молекул і підвищення їхньої

хімічної активності. Під впливом силового поля атомів каталізатора, розміщених на поверхні, змінюється структура електронних оболонок молекул і, як наслідок, знижується енергетичний бар'єр. На поверхні каталізатора відбувається реакція. Отже, під час гетерогенного каталізу також утворюються проміжні поверхневі сполуки, процес формування яких відбувається на активних ділянках (центрах) каталізатора. Силкові поля активних центрів послаблюють зв'язки між атомами адсорбованих молекул, що зумовлює зростання їхньої реакційної здатності.

Речовини, що знижують або повністю знищують активність каталізатора, називаються **каталітичними отрутами**, а речовини, що підвищують активність каталізаторів, **промоторами**.

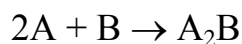
Відомо багато негативних каталізаторів (інгібіторів). Інгібітори сповільнюють хімічні реакції. Так, щоб послабити дію кислоти на сталеві конструкції, додають деякі органічні речовини (наприклад, уротропін), які є інгібіторами корозії.

Значну роль відіграє каталіз у біологічних процесах. Більшість реакцій, що відбуваються в організмах людини і тварин, є каталітичними реакціями; біологічні каталізатори називаються ферментами. Ферменти — це прості або складні білки. В організмі людини міститься близько 30000 різних ферментів, кожний з яких є каталізатором відповідної реакції. Наприклад, процес перетворення крохмалю на цукор каталізує фермент птіалін, що міститься у слині; фермент пепсин, що є у шлунку, каталізує розщеплення білків на амінокислоти тощо.

В пожежній справі широко використовуються **інгібітори горіння**. Найбільш поширеними інгібіторами горіння, які діють як гомогенні інгібітори, є галогенпохідні вуглеводнів. Розкладаючись в полум'ї на радикали, вони блокують найбільш реакційно здатні частки в полум'ї і, таким чином, гальмують процес горіння. В якості гетерогенних інгібіторів горіння застосовують дрібні порошки деяких солей: карбонат та гідрокарбонат натрію, фосфати лужних металів.

5 Поняття про механізм реакцій. Ланцюгові реакції

Більшість хімічних реакцій відбуваються за складним механізмом, тобто відбуваються в декілька стадій. Наприклад, реакція:

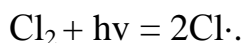


може складатися з однієї стадії, для цього потрібно зіткнення 3 часток ($2A + B$)

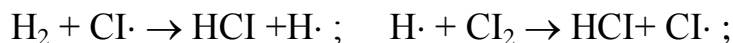
Утворення макроскопічних кількостей продуктів реакції внаслідок здійснення ланцюга елементарних актів взаємодії пов'язане з перебігом ланцюгових реакцій. Теорію ланцюгових реакцій розробили видатний російський учений **М.М. Семенов** та відомий англійський дослідник **С.Н. Хіншелвуд**, які у 1956 р. за свої праці в цій галузі були удостоєні Нобелівської премії.

Ланцюговими називаються реакції, які включають велику кількість стадій, що відбуваються послідовно. Здійснення цих реакцій зумовлено наявністю вільних радикалів, які перетворюють неактивні молекули на активні. (Вільні радикали – це частки, які мають неспаровані електрони; більшість вільних радикалів дуже реакційно здатні і не в змозі накопичуватися в значних кількостях).

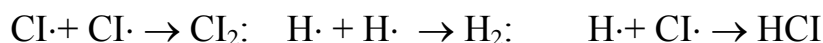
Розрізняють два типи ланцюгових реакцій – з **нерозгалуженням** і з **розгалуженням ланцюгом**. Прикладом реакцій першого типу є фотохімічний синтез хлороводню. Формування ланцюга починається з утворення радикалів (активних центрів):



Під дією кванта світла дисоціюють молекули хлору, а не водню, оскільки енергія розриву зв'язку $Cl - Cl = 243$, а $H-H = 436$ кДж/моль. Зростання ланцюга відбувається так:

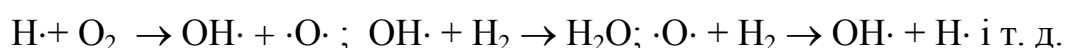


Обривається ланцюг внаслідок реакції рекомбінації:



Обривання ланцюга спричиняється швидким зменшенням кількості активних молекул, його розгалуження — наростанням кількості радикалів з кожною новою стадією.

Під час перебігу розгалужених ланцюгових реакцій, які виникають при вибухах, кількість активних молекул завжди наростає швидше, ніж зникає. Це зумовлено тим, що реакція одного вільного радикала приводить до утворення двох або більшої кількості нових вільних радикалів, причому один із них продовжує старий ланцюг, а інші — починають нові ланцюги. Прикладом реакцій такого типу є окислення водню. На першій стадії внаслідок нагрівання молекула водню може розщепитись на атоми. За наявності достатньої, але не надмірної кількості кисню і водню атоми між собою взаємодіятимуть так:



Радикали, що утворюються за першими двома реакціями, забезпечують розвиток нерозгалуженого ланцюга, а атом кисню, що має дві вільні валентності, розпочинає третю реакцію й утворює два додаткових радикали, які зумовлюють розгалуження ланцюга. Так з'являється величезне число вільних радикалів. «Розмноження» радикалів призводить до лавиноподібного перебігу процесу, який може викликати вибух.

Розгалужені та нерозгалужені ланцюгові реакції відбуваються при горінні, під час вибухів, при крекінгу нафти, полімеризації, окисленні різних речовин.

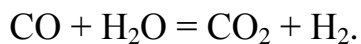
6 Швидкість гетерогенних реакцій

Для гетерогенних реакцій у кінетичне рівняння концентрації твердих речовин не входять. Концентрація твердої речовини є сталою величиною і входить у константу швидкості. Так, наприклад, для реакцій горіння вугілля закон дії мас записується так:



З кінетичної точки зору хімічні реакції часто класифікують за так званою молекулярністю та порядком. Молекулярність реакції визначається числом молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії. Так, мономолекулярною є реакція розкладу молекули N_2O_4 на дві молекули NO_2 . Коли ж взаємодіють різні молекули, то така реакція називається

бімолекулярною:



Оскільки одночасне зіткнення великої кількості молекул малоімовірне, то реакції, в яких бере участь більше трьох молекул реагуючих речовин, відбуваються в кілька стадій. Ось чому практично не існує реакцій з молекулярністю вищою, ніж три.

Порядок реакції визначається сумою показників ступенів концентрацій у виразі закону дії мас. Отже, порядок і молекулярність реакції не завжди збігаються. Наприклад, реакція розкладу молекули йоду на атоми є мономолекулярною реакцією першого порядку. Швидкість її виражається кінетичним рівнянням:

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

7 Горіння та вибух

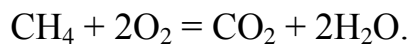
Горіння – це фізико–хімічний процес, для якого характерні три ознаки: хімічне перетворення, вилучення тепла та вилучення світла.

Випромінювання світла можливе, якщо продукти реакції мають високу температуру. Це, в свою чергу, можливе, якщо реакція відбувається з великим виділенням тепла (велике значення теплоти згорання) та великою швидкістю.

Згідно з теорією Зельдовича, для виникнення процесу горіння потрібно, щоб у деякому об'ємі швидкість тепловиділення перевищувала швидкість тепловіддачі. Докладно теорія горіння буде вивчатися в курсі "Теорія розвитку та припинення горіння".

Розглянемо деякі положення теорії горіння, обґрунтування яких базується на теорії хімічної кінетики. По-перше, розглянемо, чому для горючих речовин існують межі займання - **нижня та верхня концентраційні межі займання**

(нижня та верхня концентраційні межі розповсюдження полум'я). Розглянемо процес горіння, наприклад, метану:



Чому при змішуванні метану з киснем не відбувається займання суміші? Відповідь на це питання проста – при низьких температурах швидкість реакції дуже маленька. Якщо цю суміш підпалити, то попередньо перемішана суміш – вибухне; але якщо метан буде поступово поступати в повітря – почнеться процес горіння.

Чому при малих концентраціях метану, не відбувається займання суміші при її підпалюванні? При малих концентраціях метану, згідно з законом дії мас, швидкість реакції буде маленькою і горіння не буде. При деякій концентрації (нижня концентраційна межа займання) процес горіння може початися. При підвищенні концентрації метану швидкість реакції буде збільшуватися, але при подальшому збільшенні концентрації метану процес горіння знову стане неможливим (верхня концентраційна межа займання). Це можна пояснити тим, що при великих концентраціях метану стане маленькою концентрація кисню. Згідно з законом дії мас знову швидкість реакції зменшиться.

В якому випадку відбувається горіння, а в якому вибух? Вибух відбувається при підпалюванні завчасно підготовленої суміші пального (в нашому прикладі метану) і окислювача (в нашому випадку - кисню повітря), якщо концентрація пального знаходиться між нижньою та верхньою межами займання. Така саме реакція відбувається у вигляді процесу горіння, якщо перемішування двох речовин відбувається поступово. При цьому швидкість горіння буде визначатися швидкістю подачі пального.

ТЕМА 3. ХІМІЧНА РІВНОВАГА. ФАЗОВА РІВНОВАГА

План.

1. Поняття про хімічну рівновагу.

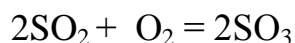
2. Константа рівноваги.
3. Зміщення рівноваги. Принцип Ле-Шательє.
4. Рівновага в гетерогенних системах.
5. Фазова рівновага.

1 Поняття про хімічну рівновагу

Хімічні реакції бувають необоротні й оборотні. **Необоротні** реакції відбуваються доти, доки не витратиться одна з реагуючих речовин, тобто до кінця. **Оборотні** реакції відбуваються не до кінця, при цьому жодна з реагуючих речовин не витрачається повністю. Оборотна реакція може відбуватися як у прямому, так і у зворотному напрямках. Наприклад, реакція розкладу перманганату калію є необоротною:



Кінцеві продукти цієї реакції не можна сполучити між собою так, щоб утворилась вихідна речовина. Реакція взаємодії оксиду сульфуру (IV) з киснем за наявності каталізатора



є оборотною, оскільки за температури 400 °C вона майже на 100 % відбувається у прямому напрямку, а у разі підвищення температури до 450 °C стає помітним розклад оксиду сульфуру(VI), тобто за цих умов одночасно відбуваються як пряма, так і зворотна реакції. Більшість хімічних реакцій належить до оборотних.

Стан системи реагуючих речовин (оборотної реакції), за якого швидкості прямої та зворотної реакцій стають однаковими, називається хімічною рівновагою.

В стані хімічної рівноваги кількості вихідних речовин і продуктів реакції не змінюються, оскільки реакція відбувається в обох напрямках з однаковими

швидкостями. Ось чому стан хімічної рівноваги має рухомий, динамічний характер.

З точки зору хімічної термодинаміки **в стані хімічної рівноваги енергія Гіббса системи має найменше значення.**

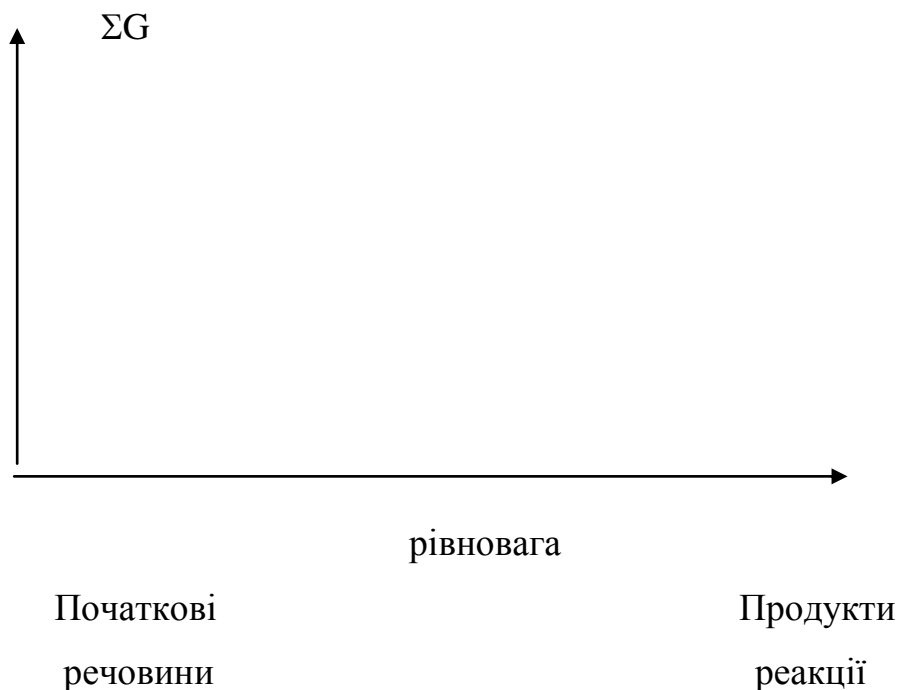
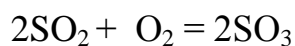


Рисунок 19

2 Константа рівноваги

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є її константа. Розглянемо це на прикладі взаємодії оксиду сульфуру (ІУ) з киснем:



Швидкість прямої реакції, згідно з законом дії мас, дорівнює:

$$V_1 = k_1 [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2],$$

швидкість зворотної реакції

$$V_2 = k_2 [\text{SO}_3]^2,$$

В момент встановлення хімічної рівноваги $v_2 = v_1$, тобто

$$k_1 [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] = k_2 [\text{SO}_3]^2$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

Відношення k_1 до k_2 є також сталою величиною, тому останнє рівняння можна записати так:

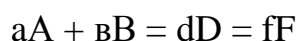
$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

Отже, в момент встановлення хімічної рівноваги відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин є сталою величиною. Ця величина називається константою хімічної рівноваги.

Рівноважні концентрації – це концентрації, що встановлюються в стані хімічної рівноваги.

Константа хімічної рівноваги показує, що за умови рівноваги концентрації всіх речовин пов'язані між собою: в разі зміни концентрації будь-якої з реагуючих речовин змінюються концентрації всіх інших речовин. У результаті встановлюються новий стан рівноваги і нові концентрації, але співвідношення між ними залишаються незмінними, вони відповідають константі рівноваги.

В загальному випадку для реакції:



$$K = \frac{[\text{D}]^d \cdot [\text{F}]^f}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b},$$

де [] позначають рівноважну концентрацію

Для будь-якої реакції константу рівноваги можна записати:

$$K = \frac{\text{ПС}_{\text{КІНЦ}}^{\text{V}}}{\text{ПС}_{\text{ПОЧАТ}}^{\text{V}}}$$

де $\text{ПС}_{\text{КІНЦ}}^{\text{V}}$ та $\text{ПС}_{\text{ПОЧАТ}}^{\text{V}}$ - добуток концентрацій кінцевих та початкових речовин в ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

Константа хімічної рівноваги визначає глибину перебігу процесу в момент

досягнення стану рівноваги. Чим більша величина K , тим повніше взаємодіють речовини. Повнота перебігу процесу залежить від концентрації реагентів. Знаючи величину K , можна обчислити теоретично можливий вихід продуктів реакції. Величина константи хімічної рівноваги залежить від природи реагуючих речовин, температури і не залежить від тиску (в разі не дуже високого його значення), концентрації реагуючих речовин і продуктів реакції та від наявності або відсутності домішок.

За допомогою константи рівноваги можна обчислювати рівноважні концентрації речовин, що беруть участь в реакції.

Задача 1.

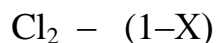
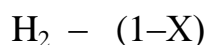
Вихідні концентрації хлору та водню в реакції синтезу хлороводню складали 1 моль/л. Визначити рівноважну концентрацію хлороводню після досягнення стану рівноваги. Константа рівноваги для цієї реакції дорівнює 4.

Розв'язання.

Запишемо рівняння реакції: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$.

Нехай до моменту встановлення рівноваги концентрація хлору зменшилась на X моль/л, тоді концентрація водню теж зменшиться на X моль/л (за рівнянням реакції хлор та водень реагують у співвідношенні 1:1). Концентрація хлороводню буде складати $2X$ (з рівняння реакції бачимо, що з 1 моль Cl_2 утворюється 2 моль хлороводню)

Запишемо рівноважні концентрації всіх речовин, що беруть участь в реакції:



Підставимо ці концентрації у вираз для константи рівноваги.

$$K = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)(1-x)} = 4, \quad \text{звідси } x = 0,5, \quad 1-x = 0,5, \quad 2x = 1.$$

Відповідь: концентрації водню та хлору будуть 0.5 моль/л, а концентрація хлороводню буде 1 моль/л.

Концентрації речовин, що кількісно не змінюються під час реакції, у вираз константи хімічної рівноваги не входять. Отже, кількість каталізатора не потрібно зазначати в кінетичних рівняннях каталітичних реакцій. Звідси можна зробити висновок, що каталізатор однаковою мірою змінює швидкість як прямої, так і зворотної реакції, і тим самим сприяє швидшому досягненню стану рівноваги.

Термодинаміка дає універсальне співвідношення між стандартною зміною енергії Гіббса і величиною константи хімічної рівноваги:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

Це співвідношення дає змогу за величиною ΔG^0 обчислити K , рівноважні концентрації вихідних речовин і продуктів реакції, а також дає змогу експериментально визначити ΔG^0 реакцій. Визначивши концентрацію речовин у стані рівноваги, можна обчислити K і, отже, ΔG^0 .

Задача 2.

За допомогою таблиць стандартних термодинамічних величин визначити константу рівноваги реакції синтезу аміаку.

Розв'язання.

1. Запишемо рівняння реакції: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

2. За допомогою таблиць стандартних термодинамічних величин розрахуємо зміну енергії Гіббса для цієї реакції:

$$\Delta G_{x.p.}^0 = 2 \Delta G_f^0(NH_3) - \Delta G_f^0(N_2) - 3\Delta G_f^0(H_2) = 2(-16,7) = -33,4 \text{ кДж/моль}$$

3. Розрахуємо константу рівноваги.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \ln K = -\Delta G^0/RT = 33,4 \cdot 10^3 / (8.314 \cdot 298) = 13,4; K = e^{13,4} = 6.6 \cdot 10^5.$$

3 Зміщення рівноваги. Принцип Ле-Шательє

Стан хімічної рівноваги залишається незмінним доти, доки не зазнають змін зовнішні умови (температура, тиск, концентрація). Коли ж змінити ці умови, то рівновага системи порушиться. Це пояснюється тим, що в разі зміни зовнішніх умов швидкості прямої та зворотної реакцій стають різними: швидкість однієї з

двох реакцій переважає над іншою, в результаті чого хімічна рівновага порушується.

Вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги визначається за правилом, яке дістало назву **принципу Ле–Шательє** (1884 р.) або принципу рухомої (динамічної) рівноваги:

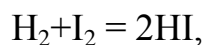
Якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги подіяти ззовні, то в системі відбуватимуться зміни, що послаблюють або знищують цю дію.

Система перейде з одного стану рівноваги в інший, який відповідатиме новим умовам. Це пов'язано з тим, що зовнішня дія різною мірою змінює швидкість двох протилежноспрямованих процесів. Розглянемо вплив різних чинників на стан хімічної рівноваги.

Вплив концентрації на стан рівноваги.

Згідно з принципом Ле–Шательє, введення в систему, що перебуває в стані рівноваги, додаткової кількості будь-якої з реагуючих речовин викликає зміщення рівноваги у тому напрямку, в якому її концентрація зменшується. Ось чому добавляння в систему однієї з вихідних речовин спричиняє зміщення рівноваги вправо, а добавляння продуктів реакції—вліво.

Якщо напрямок зміщення рівноваги в системі залежить від того, який з реагентів беруть з надлишком, то ступінь зміщення рівноваги в разі введення певної кількості реагента визначається стехіометричними коефіцієнтами речовин, що беруть участь у реакції. Наприклад, введення додаткової кількості водню в систему



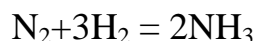
що перебуває у стані рівноваги за певних температури й тиску, спричинить зростання швидкості прямої реакції, а швидкість зворотної реакції не зміниться, внаслідок чого рівновага порушиться. Зростання швидкості прямої реакції зумовить зменшення концентрацій водню і пари йоду, що, в свою чергу, приведе до сповільнення прямої реакції. Водночас концентрація HI збільшуватиметься, що спричинить прискорення зворотної реакції. Через деякий час знову встановиться стан хімічної рівноваги — швидкості прямої і

зворотної реакції зрівнюються, при цьому концентрація HI стане вищою, а концентрація I_2 — нижчою, ніж до добавляння H_2 .

Отже, в разі збільшення концентрації однієї з реагуючих речовин у системі, що перебувала в стані рівноваги, рівновага зміщується в бік витрати цієї речовини, а в разі зменшення її концентрації—в бік утворення цієї речовини.

Вплив тиску на стан рівноваги.

Для газових систем на стан хімічної рівноваги впливає тиск, оскільки із збільшенням тиску зростає концентрація газових компонентів у даній системі. Реакції, що супроводжуються зменшенням об'єму, легше йдуть за підвищеного тиску. Отже, згідно з принципом ле Шательє, підвищення тиску зумовлює зміщення хімічної рівноваги в напрямку процесу, який супроводжується зменшенням об'єму, а зниження тиску — викликає зміщення рівноваги у протилежний бік. Отже, напрямок зміщення рівноваги визначається знаком ΔV . У разі обчислення ΔV можна знехтувати об'ємом негазоподібних реагентів. Для реакції утворення аміаку, що записується рівнянням:



в стані рівноваги швидкості прямої v_1 і зворотної v_2 реакції становитимуть

$$v_1 = k_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3, \quad v_2 = k_2[\text{NH}_3]^2.$$

Підвищення тиску вдвічі (за сталої температури) зумовить зменшення об'ємів вдвічі, що приведе до збільшення концентрацій реагуючих речовин в два рази. У перший момент після підвищення тиску концентрації газів у системі матимуть значення: $2[\text{H}_2]$; $2[\text{N}_2]$; $2[\text{NH}_3]$, а швидкості прямої і зворотної реакцій дорівнюватимуть

$$v_1^1 = k_1 2[\text{N}_2](2[\text{H}_2])^3 = 16[\text{N}_2][\text{H}_2]^3 = 16 v_1,$$

$$v_2^1 = k_2(2[\text{NH}_3])^2 = 4 k_2[\text{NH}_3]^2 = 4v_2,$$

Отже, підвищення тиску вдвічі призведе до зростання швидкості прямої реакції в 16 разів, а зворотної - тільки в 4 рази, тобто пряма реакція переважатиме над зворотною. Хімічна рівновага порушиться. Встановиться вона знову лише після того, як зрівнюються швидкості прямої та зворотної реакцій.

Із сказаного вище можна зробити висновок, що в разі підвищення тиску рівновага зміщується в бік зменшення числа молекул газів, тобто в бік зниження тиску, а в разі зниження тиску - в бік збільшення числа молекул газів, тобто в бік підвищення тиску.

Вплив температури на стан рівноваги.

Згідно з принципом Ле–Шательє, під час нагрівання системи, що перебуває в стані рівноваги, остання зміщується в бік того з двох протилежноспрямованих процесів, який супроводжується поглинанням теплоти. Природно, що зниження температури зумовлює протилежний результат: рівновага зміщується в бік того процесу, який супроводжується виділенням теплоти. Отже, нагрівання сприяє перебігу ендотермічного, а охолодження — екзотермічного процесу.

Напрямок зміщення рівноваги внаслідок зміни температури визначається знаком теплового ефекту, ступінь зміщення рівноваги — абсолютною величиною теплового ефекту. Чим більше ΔH , тим значніший вплив температури, і, навпаки, якщо величина ΔH близька до нуля, то зміна температури практично не впливає на стан рівноваги. Наприклад, рівновага реакції розкладу карбонату кальцію



у разі підвищення температури зміщується вправо, а рівновага реакції розкладу оксиду нітрогену(II)



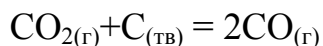
зміщується вліво.

Значення принципу Ле–Шательє в хімії дуже велике, оскільки він дає змогу передбачити напрямок реакції за різних умов, і, отже, керувати перебігом реакцій.

4 Рівновага в гетерогенних системах

Для гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги, аналогічно до виразу закону дії мас, входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у

газовій або рідкій фазі. Тому для реакції



вираз константи хімічної рівноваги запишеться так:

$$K = [\text{CO}]^2 / [\text{CO}_2].$$

Концентрація вуглецю (тверда речовина) не входить до виразу константи хімічної рівноваги тому, що це стала величина.

5 Фазова рівновага

Фазою називається сукупність всіх однорідних частин системи, що мають однаковий склад і однакові властивості та відділені від інших частин системи поверхнею поділу. Наприклад, якщо у воді розчинити цукор, ми будемо мати однофазну систему, яка представляє собою розчин цукру у воді. Якщо частина цукру не розчиниться у воді, то буде двофазна система, яка складається з двох фаз: розчину цукру у воді та кристалів цукру. Перша система буде гомогенною, друга – гетерогенною. В другій системі між кристалами цукру та молекулами цукру в розчині через деякий час встановиться фазова рівновага: кількість молекул цукру, що переходять в розчин, буде дорівнювати кількості молекул, що осідають на поверхні кристалів цукру.

Гетерогенні рівноваги в процесі переходу речовин з однієї фази в іншу, що не супроводжуються зміною хімічного складу речовин, називаються фазовими рівновагами.

Речовини можуть існувати в трьох агрегатних станах: газоподібному, рідкому та твердому. Кожний агрегатний стан однієї речовини складає окрему фазу. Між різними агрегатними станами однієї речовини через деякий час може встановитися рівновага. Для фахівців з пожежної безпеки найбільш важливо розглянути фазову рівновагу води – речовини, яка є найбільш поширеним засобом пожежогасіння. Розглянемо більш докладно фазові рівноваги води.

Відомо, що вода здатна випаровуватись за будь-яких температур. Цей процес може тривати доти, доки встановиться рівновага (простір стає насиченою парою). Кожній температурі відповідає певний тиск (пружність) утвореної

над водою пари, незалежно від того, який газ перебуває над водою.

Під час нагрівання води на повітрі пружність її пари зростає доти, доки досягне атмосферного тиску (101,3 кПа) (рис. крива OA), при цьому вода закипає (100°C). Під час кипіння випаровування відбувається не тільки з поверхні, а й з усієї маси води. Якщо вода перебуває під тиском нижчим, ніж атмосферний, вона закипає за нижчої температури. Випаровування відбувається з поверхні льоду, так само, як і з поверхні рідкої води. Ось чому товщина шару снігу в морозну погоду зменшується. Із зниженням температури спостерігається зниження пружності пари над льодом (див. рис. , відрізок OB). Температура танення льоду залежить від тиску (крива OC). Точка O, якій відповідає рівновага трьох агрегатних станів води, називається **потрійною**. Діаграма, що відображає стан речовини залежно від умов, називається діаграмою стану. Діаграма стану води (див. рис.20) розділена на три частини: рідка вода, лід, пара. Діаграма показує стани води, які термодинамічно стійкі за певних значень температури і тиску.



Рисунок 20 - Діаграма стану води

РОЗДІЛ 3

ТЕМА 1. РОЗЧИНИ

План.

1. Типи розчинів.
2. Способи вираження складу розчинів.
3. Розчини електролітів та неелектролітів.
4. Сила електролітів. Константа та ступінь дисоціації
5. Закони Рауля.
6. Вода як розчинник, її значення в пожежогасінні.
7. Іонні реакції та гідроліз.
8. Добуток розчинності.

1 Типи розчинів

Вивчення розчинів стало необхідним вже з перших кроків теоретичної хімії. Адже хімік і агроном, біолог і інженер повсякденно стикаються з різними розчинами. Процеси засвоєння їжі живими організмами пов'язані з переведенням поживних речовин у розчин. Розчини використовуються майже в усіх виробництвах. Розчинами є всі найважливіші фізіологічні рідини (кров, лімфа тощо).

Розчинами називаються гомогенні термодинамічно стійкі системи змінного складу з двох і більшого числа компонентів.

Розчини бувають газоподібними, рідкими і твердими.

Найбільше практичне значення мають рідкі розчини, оскільки в них відбувається більшість реакцій.

Розчин складається з розчинених речовин і розчинника, тобто середовища, в якому ці речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або йонів. Компонент, агрегатний стан якого не змінюється під час утворення розчину,

прийнято вважати **розчинником**. Якщо ж розчин утворюється внаслідок змішування газу з газом, рідини з рідиною, твердої речовини з твердою, розчинником вважають компонент, кількість якого переважає.

Процес утворення розчину є проміжним між хімічним і фізичним процесами. Склад розчинів у деякому інтервалі концентрацій, температур і тиску може змінюватись безперервно. Оскільки розчини не мають сталого складу і до них не можна застосувати закони стехіометрії, розчини наближаються до механічних сумішей. Однорідність, значні об'ємні й енергетичні ефекти, що супроводжують процес розчинення багатьох речовин, наближають розчини до хімічних сполук.

Перші праці з вивчення властивостей розчинів належать М.В. Ломоносову. Процес переходу речовини, яку розчиняють, у товщу розчинника називається **розчиненням**. Розчинення відбувається згідно з законами дифузії. Цей процес не є результатом простого механічного змішування. Розчинення речовин супроводжується виділенням або поглинанням теплоти та зміною об'єму. Ці явища, а також деякі інші вказують на хімічну взаємодію розчиненої речовини з розчинником. Це було встановлено у 80-х роках минулого століття Д.І. Менделєєвим, який розробив відому гідратну теорію, згідно з якою під час утворення розчинів відбуваються не тільки фізичні, а й хімічні процеси.

У процесі розчинення частинки речовини, що розчиняються, утворюють з молекулами розчинника відносно нестійкі сполуки, які часто мають змінний склад і називаються сольватами (якщо розчинником є вода – гідратами).

Під час розчинення речовини відбуваються такі процеси: зв'язок між частинками (молекулами, атомами, іонами) у речовині, яка розчиняється, та у розчиннику руйнується, що супроводжується поглинанням теплоти; одночасно утворюються сольвати, внаслідок чого виділяється теплота; далі відбувається розподіл сольватованих частинок речовини, яка розчиняється, в розчиннику, що супроводжується поглинанням теплоти. Загальний тепловий ефект процесу розчинення буде позитивним або негативним, залежно від того, що

переважатиме: тепловий ефект сольватації частинок чи сума теплових ефектів дифузії і руйнування зв'язків між частинками речовини, яка розчиняється.

2 Способи вираження складу розчинів

Одним з основних параметрів розчину є його **склад**. Склад розчину можна кількісно виразити кількома способами. Згідно з рекомендацією ІЮПАК,

Концентрацією розчиненої речовини (не розчину!) називається відношення кількості або маси розчиненої речовини до об'єму розчину.

Концентрацію виражають у молях на літр або у грамах на літр.

Концентрація — це відношення неоднотипних величин. Відношення однотипних величин, наприклад, відношення маси розчиненої речовини до маси розчину, називається часткою.

Отже, склад розчину можна виразити як концентрацією, так і часткою розчиненої речовини.

Масова частка — це відношення маси розчиненої речовини до маси розчину. Масову частку виражають у частках одиниці або у відсотках (0,5 або 50 %) і позначають літерою ω - омега.

Мольна частка – це відношення кількості розчинної речовини до суми кількостей всіх речовин у розчині. Мольна частка безрозмірна величина, позначають літерою N .

Молярна концентрація — це відношення кількості розчиненої речовини до об'єму розчину. Молярність виражають у молях на літр (скорочено M) і позначають літерою C .

Молярна концентрація еквівалента — це відношення еквівалентної кількості розчиненої речовини до об'єму розчину. Молярну концентрацію еквівалента виражають у молях на літр і позначають – $C_{ек}$.

Кількісний склад розчину можна виражати через **моляльність** – число молів розчиненої речовини, що міститься в 1000 г розчинника її позначають – m .

Розчинність речовин часто виражають масою речовини, що міститься в 100

масових частках розчинника. Наприклад, розчинність хлориду натрію за температури 18 °С дорівнює 35,86 г у 100 г води.

Якщо реакції відбуваються між розчинами речовин, їх склад зручно виражати через молярну концентрацію еквівалента. У цьому разі легко обчислити, в яких об'ємних відношеннях слід змішати розчини, щоб розчинені речовини прореагували без залишку.

Основна перевага цих розчинів полягає в тому, що розчини однакової концентрації реагують між собою в однакових об'ємних співвідношеннях. Так, для нейтралізації 1 л розчину хлоридної кислоти з концентрацією 1 мольеквівалентів на літр потрібно точно 1 л розчину гідроксиду натрію такої самої концентрації, оскільки кожен із цих розчинів містить по одному еквіваленту речовини в 1 л.

Зрозуміло, що чим концентрованіший розчин ми маємо, тим у меншому об'ємі його міститиметься така сама кількість розчиненої речовини, як і в певному об'ємі більш розбавленого розчину. Отже, між об'ємом розчину і його молярною концентрацією еквівалента існує обернено пропорційна залежність:

$$V_1/V_2 = C_{ек2}/C_{ек1}, \quad \text{або} \quad V_1 C_{ек1} = V_2 C_{ек2}$$

3 Електроліти та неелектроліти

Розчини деяких речовин проводять електричний струм, інші - не проводять. Цей факт пояснила теорія електролітичної дисоціації. Згідно з цією теорією деякі речовини розкладаються в розчині на йони, вони називаються **електролітами**; інші не розкладаються, вони називаються **неелектролітами**. Процес розпаду речовин на іони називається **електролітичною дисоціацією**. Позитивно заряджені іони називаються **катіонами**, негативно заряджені – **аніонами**.

Висновку про виникнення іонів у водних розчинах електролітів ще на початку XIX ст. дійшли литовський хімік Х. Гротгус та в 1880 р. М. М. Каяндер, викладач Київського університету. Остаточну теорію електролітичної дисоціації розробили шведський фізикохімік **С. Арреніус** та німецький вчений **В. Оствальд** (1887—1888 рр.). В основу цієї теорії було покладено

припущення, що молекули електролітів дисоціюють, тобто розпадаються на іони – позитивно і негативно заряджені частинки.

Багато доповнень і змін до початкового варіанту теорії С. Арреніуса вніс Д.І. Менделєєв, створивши хімічну теорію розчинів, основна ідея якої полягала в тому, що під час розчинення відбувається хімічна взаємодія між розчинюваною речовиною і розчинником. Велика заслуга у розвитку теорії електролітичної дисоціації належить одному з організаторів Академії наук України В.О. Кістяківському та відомому російському вченому І.О. Каблукову, які вперше пояснили механізм дисоціації електролітів у розчині, застосувавши хімічну теорію розчинів.

Вивчення поведінки електролітів у водних розчинах дало змогу зробити висновок, що до розчинення речовини іони її молекул не виявляють своїх індивідуальних властивостей, а виявляють їх лише після розчинення речовини. Причину такої поведінки іонів речовини можна пояснити впливом на них молекул води. Молекули води полярні. Кожен іон електроліту притягує до себе дипольні молекули води тим боком, який має заряд протилежного знака. Молекули води оточують кожен іон електроліту, що призводить до їх взаємного віддалення: зв'язок між ними при цьому настільки послаблюється, що вони починають вести себе як самостійні частинки. Отже, електролітична дисоціація — це розщеплення молекул електроліту на іони під впливом молекул полярного розчинника. Внаслідок дисоціації утворюються власне не іони, а комплекси іонів з молекулами розчинника (гідрати іонів). Одночасно з іонізацією йде процес молярізації: тобто процес дисоціації є **оборотним**.

4 Сила електролітів. Константа та ступінь дисоціації

Електроліти різною мірою дисоціюють на іони. Кількісною характеристикою повноти перебігу електролітичної дисоціації є **ступінь дисоціації α** , який дорівнює відношенню числа молекул електроліту, що розщепились у розчині на іони, до загального числа молекул у розчині. Ступінь дисоціації виражається дробовим числом або у відсотках і змінюється від 0 до 1 (0 ... 100 %). Величина

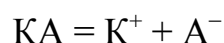
ступеня дисоціації залежить від природи розчиненої речовини, розчинника, в якому розчинено електроліт, від температури та концентрації розчину.

За величиною ступеня дисоціації електроліти поділяють на **сильні** та **слабкі**. Сильними є електроліти, ступінь дисоціації яких у 0,1 М водному розчині перевищує 30%, слабкими — ступінь дисоціації яких у 0,1 М водному розчині менший за 3%. До сильних електролітів належать майже всі солі, луги, деякі кислоти (HCl, HClO₄, HNO₃, HSO₄ тощо), до слабких — більшість основ, амфотерні гідроксиди, деякі кислоти (H₂S, H₃BO₃, HCN, H₂SiO₃, H₂CO₃, HNO₂, H₂SO₃, тощо).

З розбавленням розчинів електролітів ступінь їх дисоціації зростає. Розчини сильних електролітів з малою концентрацією майже повністю дисоціюють, тобто α практично стає таким, що дорівнює 1. Досі ми розглядали дисоціацію тільки електролітів у водних розчинах. Проте, крім води, є й інші розчинники, наприклад, формиатна кислота, спирт, ацетон, в яких електроліти також дисоціюють, хоч і значно меншою мірою. Такі розчинники називаються іонізуючими. Молекули їх, як і молекули води, полярні. Іонізуюча здатність різних розчинників підтверджується їхніми відносними діелектричними проникностями. Діелектричною проникністю ϵ називається величина, що показує, у скільки разів сила взаємодії між двома зарядами у даному середовищі менша порівняно з силою їх взаємодії у вакуумі. Діелектрична проникність розчинника тісно пов'язана з полярністю його.

Молекули електролітів у неполярних і малополярних розчинниках (бензол, етер) не дисоціюють на іони.

Більш зручною характеристикою сили електроліта є константа дисоціації. Для електроліту KA, який дисоціює згідно з рівнянням:



константа дисоціації запишеться:

$$K = \frac{[K^+] \times [A^-]}{[KA]}$$

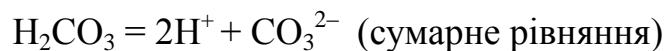
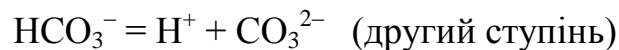
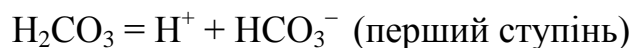
Константа і ступінь дисоціації пов'язані **рівнянням Освальда**:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha},$$

де C – загальна концентрація електроліту.

Константа дисоціації залежить від природи електроліту, температури, розчинника, але не залежить від концентрації електроліту. Ступінь дисоціації залежить від усіх відзначених факторів.

Багатоосновні кислоти та багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто. Наприклад:



Кожному ступеню процесу дисоціації відповідає власне значення константи дисоціації.

5 Закони Рауля

Властивості розчину завжди відрізняються від властивостей кожного з його компонентів. Ця зміна властивостей зумовлена, з одного боку, характером взаємодії між компонентами, а з другого — зменшенням концентрації молекул кожної з речовин під час розподілу в ній молекул іншої речовини. Вплив цих чинників зростає із збільшенням концентрації розчину. Врахувати їх кількісно дуже важко. Тому цікавішими для вивчення є розбавлені розчини, під час утворення яких $\Delta H = 0$ і $\Delta V = 0$. В таких розчинах частинки розчиненої речовини перебувають на великій відстані одна від одної, і їхнім взаємним впливом можна знехтувати.

Розбавлені розчини наближаються до ідеальних, їхні властивості описуються простішими рівняннями, ніж властивості концентрованих розчинів.

Розглянемо деякі властивості розбавлених розчинів: тиск пари над розчинами, температури замерзання і кипіння розчинів та осмотичний тиск у розчині.

Тиск пари над розчином. Внаслідок випаровування над рідиною утворюється пара, тиск якої можна виміряти за допомогою манометра. Одночасно з

ендотермічним процесом випаровування відбувається зворотний екзотермічний процес конденсації. За певних умов між цими процесами встановлюється рівновага. Рівноважний стан системи рідина — пара за певної температури характеризується тиском насиченої пари.

Під час розчинення в рідині будь-якої нелеткої речовини тиск насиченої пари над цією рідиною знижується. Це можна пояснити тим, що концентрація розчинника в разі утворення розчину зменшується, внаслідок чого рівновага системи рідина — пара порушується. Згідно з принципом Ле-Шательє, починається процес, спрямований на зменшення зовнішнього впливу (введення нелеткої речовини), тобто відбувається процес конденсації, а це й призводить до зниження тиску пари. Отже, тиск пари розчинника над розчином p_1 менший, ніж над чистим розчинником p_0 .

Зниження тиску пари над розчином буде тим більшим, чим більше в розчин внесено нелеткої речовини. Залежність зниження тиску пари нелетких розчинів над розчинами від їхніх концентрацій вивчав французький фізик Ф. Рауль (1887 р.). Він відкрив закон, який часто називають законом Рауля:

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

Позначивши мольну частку розчинника N_1 , а мольну частку розчиненої речовини N_2 , закон Рауля можна виразити рівняннями

$$(p_0 - p_1) / p_0 = N_2,$$

Другий варіант формулювання закону Рауля.:

Тиск насиченої пари над розчином дорівнює добутку його тиску над чистим розчинником на мольну частку розчинника.

$$p_1 = p_0 N_1$$

Температури замерзання і кипіння розчинів. Температури замерзання і кипіння розчинів залежать від тиску насиченої пари розчинника над розчином

нелеткої речовини.

Температурою замерзання рідини є температура, за якої тиск насиченої пари цієї рідини над її рідкою фазою стає таким, що дорівнює тиску пари над її твердою фазою. **Температура кипіння** рідини - це температура, за якої тиск її насиченої пари стає таким, що дорівнює зовнішньому тиску. Наприклад, вода за нормального атмосферного тиску (101,3 кПа) замерзає при 0 °С і кипить при +100 °С. Якщо тиск пари розчинника внаслідок розчинення в ньому речовини знизився, то для досягнення початкового тиску треба підвищити температуру. Отже, температура кипіння розчину є вищою, ніж температура кипіння розчинника. Температура замерзання розчину відповідає моменту виділення з нього першого кристалу твердої фази (розчинника). Залежність підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину подано на діаграмі стану (рис.21). З діаграми видно, що для визначення температури замерзання розчину слід продовжити криву bb_1 , що відображає зміну пружності пари над розчином, порівняно з пружністю пари над водою (крива aa_1). до перетину з кривою пружності пари над льодом ac . Отже, температура замерзання розчину нижча, ніж температура замерзання води ($T_3 < T_0$).

Рисунок 21 - Зміна пружності водяної пари:

1– розчин, 2– вода

Для визначення температури кипіння розчину криву bb_1 слід продовжити до перетину з прямою pb_1 , яка на осі ординат відтинає відрізок, що відповідає тиску 101,3 кПа. Температура кипіння розчину вища, ніж температура кипіння води ($T_2 > T_0$).

Різниця між температурами кипіння розчину і розчинника називається підвищенням температури кипіння розчину ($\Delta T_{\text{кип}}$). Різниця між температурами замерзання розчинника і розчину називається зниженням температури замерзання розчину ($\Delta T_{\text{зам}}$). Досліджуючи температури кипіння та температури замерзання розбавлених розчинів залежно від їхньої концентрації, Ф. Рауль виявив, що еквімолярні кількості різних неелектролітів, розчинених в одній і тій самій кількості даного розчинника, знижують температуру замерзання і підвищують температуру кипіння розчинів на одне й те саме число градусів. Свої висновки він сформулював у вигляді закону:

Підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину прямо пропорційні моляльності розчину

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m, \quad \Delta T_{\text{зам}} = K m$$

де m — моляльність розчину, E і K — відповідно ебуліоскопічна і криоскопічна сталі, що не залежать від природи розчиненої речовини, а залежать тільки від природи розчинника.

В зимовий час запаси води, що зберігають для пожежогасіння, можуть замерзнути. Для того, щоб цього не сталося, в воду додають антифризи - речовини які знижують температуру замерзання розчину (солі, етиленгліколь, фосфорну кислоту). Температуру замерзання можна розрахувати за приведеними вище формулами.

Осмотичний тиск у розчині. Якщо в колбу з водою ввести розчинену речовину, то молекули цієї речовини будуть спричиняти тиск на стінку колби. Цей тиск можна виявляти за допомогою напівпроникних перетинок. Напівпроникні перетинки мають здатність пропускати тільки молекули розчинника і затримувати молекули розчиненої речовини. Напівпроникними

перетинками можуть бути плівки рослинного і тваринного походження, штучні полімерні плівки. Таку перетинку можна виготовити з неглазурованої глини, розміри пор якої зменшені у зв'язку з наявністю осаду погано розчинної солі $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Явище проникнення молекул розчинника в розчин крізь напівпроникну перетинку називається **осмосом**.

На рис.22. подано схему найпростішого осмометра — приладу, за допомогою якого можна спостерігати явище осмосу.

Рисунок 22 - Прилад для спостереження явища осмосу

У посудину 1 з чистим розчинником занурюють скляну посудину 2 з розчином цукру. Дном посудини 2 служить напівпроникна перетинка. Система, що утворилась, нерівноважна, оскільки в розчиннику $N_1 = 1$, а в розчині $N_1 < 1$. Внаслідок цього в ній починається самочинний процес вирівнювання концентрацій. Молекули розчинника переходять у посудину 2 з розчином цукру. Внаслідок осмосу об'єм рідини у посудині 2 збільшується, і розчин почне підійматися. Щоб припинити осмос, потрібно ззовні до розчину прикласти тиск. Цей тиск викликає зворотній процес – вихід молекул розчинника з розчину. Тиск, який слід прикласти до розчину, щоб осмос припинився, називається **осмотичним тиском**.

Явище осмосу й осмотичний тиск досліджував голандський вчений Я.Г. Вант-Гофф. Він встановив, що осмотичний тиск не залежить від природи компонентів, що містяться в розчині, і збільшується пропорційно до концентрації розчиненої речовини c і абсолютної температури T . Коефіцієнт пропорційності R — це універсальна газова стала, отже,

$$P_{\text{осм}} = cRT,$$

де $P_{\text{ос}}$ — осмотичний тиск розчину, Па;

c — молярна концентрація розчину, моль/м³;

R — універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/(моль • К);

T —абсолютна температура, К.

Це рівняння виражає **закон осмотичного тиску Вант-Гоффа**

Осмотичний тиск розчину прямо пропорційний до його концентрації та температури.

Молярність розчину c - це відношення числа молів розчиненої речовини ν до об'єму розчину V : $c = \nu/V$.

Число молів розчиненої речовини ν дорівнює масі цієї речовини m , поділеній на її молярну масу M . Підставивши значення $c = m/(M \cdot V)$ у рівняння Вант-Гоффа, знайдемо:

$$P_{\text{осм}} = (m/M)RT$$

Оскільки наведене рівняння за формою збігається з рівнянням стану ідеального газу, це привело Я.Г. Вант-Гоффа до такого висновку: осмотичний тиск розчину дорівнює такому газовому тиску, який мала б розчинена речовина в тому разі, коли б була переведена в газовий стан і займала такий самий об'єм, як розчин. Вимірявши осмотичний тиск розчину за кількістю m речовини, що міститься в 1 л розчину за певної температури T , можна обчислити молярну масу (і відносну молекулярну масу) розчиненої речовини.

Осмоз відіграє велику роль у житті рослин і тварин. Саме завдяки осмотичному тиску вода підіймається по капілярах у стеблах рослин на значну

висоту. Це підтверджується таким дослідом. Якщо зрізану рослину, що почала в'янути, помістити у воду, то розпочнеться осмос, оболонки рослинних клітин напружаться, і рослина набуде попереднього вигляду. Причиною того, що на солонцюватих ґрунтах не всі рослини можуть проростати, є явище оберненого осмосу, тобто виведення води з рослин у ґрунт.

У техніці використовують обернений осмос для очищення стічних вод, опріснення морської води тощо.

Закони Рауля справедливі для електролітів в декілька зміненому вигляді

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{i n}{\sum n_i},$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i E m,$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = i K m,$$

$$\pi = i C R T.$$

де i – ізотичний коефіцієнт.

Ізотонічний коефіцієнт враховує той факт, що в розчині електроліту кількість часток (іонів та молекул) більше ніж у випадку з речовиною, що недисоціює (тільки молекули).

Його можна розрахувати, якщо відома ступінь дисоціації (α) і кількість часток на які розпадається електроліт(n):

$$i = 1 + \alpha(n-1)$$

6 Вода як розчинник, її значення в пожежогаєнні

Вода — найпоширеніша на Землі речовина. Вона вкриває майже 3/4 верхні земної кулі. Вода має дуже велике значення у житті всього живого на нашій планеті. Так, згідно з сучасними уявленнями, виникнення живої матерії пов'язують з морем. Життєдіяльність будь-якого організму забезпечують хімічні і біохімічні процеси, які відбуваються у водному середовищі. Не випадково воду поряд з повітрям у стародавні часи вважали одним із першоелементів світу.

Вода в природі існує в **трьох агрегатних станах**: газоподібному (пара), рідкому і кристалічному (лід). Природна вода завжди містить різні домішки, здебільшого це розчинені у воді солі, гази, інколи кислоти; часто у воді є речовини, які в ній не розчиняються, а перебувають у вигляді суспензії. Для очищення води від твердих диспергованих речовин її фільтрують крізь пористі речовини (вугілля, випалена глина), фільтри-преси, суміш піску з гравієм. Нині очищають не тільки питну, а й стічні води, особливо води теплоелектростанцій, хімічних підприємств. Адже проблема охорони довкілля набуває все більшої актуальності, а одним з головних завдань людства є збереження чистоти водних ресурсів.

Для очищення води від розчинених у ній речовин застосовують адсорбцію – поглинання поверхнею адсорбента розчинених речовин. Адсорбцією можна очистити воду від органічних домішок (токсичних речовин, різних барвників тощо). Найефективнішими методами очищення води від розчинених у ній речовин є перегонка (дистиляція) та іонний обмін. Перегнана вода називається дистильованою.

Чиста вода – це безбарвна прозора рідина, густина якої за температури 4 °С максимальна і дорівнює 1,00 г/см³. Із зниженням температури густина води зменшується, тому лід плаває на поверхні води. Точка замерзання води за тиску 101 кПа (1 атм) становить 0°С, точка кипіння +100 °С. Вода має аномально високу теплоємність: 4,17 Дж/(г•К); теплота танення льоду за температури 0°С дорівнює 333,98 Дж/г, теплота випаровування за температури 100°С - 2253 Дж/г. Висока теплоємність і теплота випаровування роблять воду такою речовиною, що найбільш доцільно використовувати у пожежогасінні (найбільший охолоджуючий ефект).

Завдяки аномально високим теплоті танення льоду, теплоті випаровування і теплоємності води вона є регулятором температури на Землі.

Молекули води мають кутову будову. Атоми, що входять до складу молекули, розміщені у формі рівнобедреного трикутника, в основі якого розміщені два протони, а у вершині – ядро атома кисню.

Атом оксигену у молекулі води перебуває в стані sp -гібридизації, саме тому валентний кут $H-O-H$ у молекулі H_2O ($104,5^\circ$) близький до тетраедричного ($109,5^\circ$). У молекулі води тільки чотири (дві пари електронів) із восьми електронів, що займають гібридизовані sp^3 -орбіталі атома оксигену, утворюють зв'язки $O-H$, а дві інші пари електронів залишаються неподіленими. Вони зміщені відносно ядра атома оксигену й утворюють два негативно заряджені полюси. Електрони, що утворюють зв'язки $O-H$, зміщені до атома оксигену, тому атоми гідрогену набувають ефективних позитивних зарядів. Отже, молекули води характеризуються полярністю. Довжина зв'язків $O-H$ становить $0,1$ нм, відстань між ядрами атомів гідрогену дорівнює $0,15$ нм.

Експериментальним визначенням молекулярної маси водяної пари за різних температур встановлено, що навіть близько температури кипіння молекулярна маса водяної пари більша ніж 18. Це свідчить про здатність молекул води до полімеризації або асоціації. Саме цим можна пояснити високі температури кипіння та велику густину води. Утворенням найщільніших асоціатів води за температури $4^\circ C$ пояснюється її найбільша густина за цієї температури. Під час нагрівання асоціати починають розщеплюватись, тому за температури, вищої за $4^\circ C$, густина води зменшується. У разі зниження температури від $4^\circ C$ утворюються пухкіші, хоч і складніші, асоціати, і густина води також зменшується.

Молекули H_2O в кристалічних ґратках льоду сполучені між собою водневими зв'язками. Кристалічна структура льоду далека від щільної упаковки; густина льоду становить $0,9$ г/см³. Рентгеноструктурним аналізом води встановлено, що у рідкій воді залишаються фрагменти структури льоду. Саме наявністю елементів кристалічних ґраток, а також значним дипольним моментом молекул води зумовлене дуже велике значення відносної діелектричної проникності води ϵ : за температури $25^\circ C$ вона дорівнює 79,5. Завдяки цьому всі іонні сполуки дисоціюють у водних розчинах; взаємодія між зарядженими частинками у водному середовищі приблизно у 80 разів слабкіша, ніж у вакуумі.

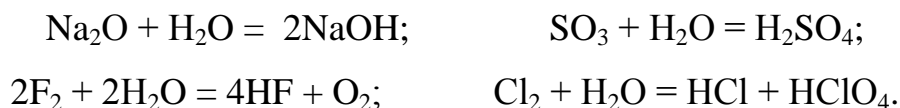
Вода – найбільш поширений засіб пожежогасіння. Вона може застосовуватися самостійно (компактна струя або дрібнорозпилена), а також в суміші з різними речовинами. Найбільш старими засобами пожежогасіння на основі води є водні розчини солей. Розчинені у воді солі можуть значно підвищувати вогнегасну ефективність води. Одним з важливіших ефектів підвищення пожежогасної дії води є інгібіруючий ефект: під час випаровування води з крапель, які проходять крізь полум'я, утворюються дрібні кристали солей, які інгібірують процес горіння. Такий ефект виявляють розчини таких солей: Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , K_2SO_4 , KCl , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaCl_2 , MgCl_2 та інші. Для зниження поверхневого натягнення води (підвищення змочувальної дії) використовуються невеликі добавки до води поверхнево активних речовин (ПАР). Використовуються також добавки, які підвищують в'язкість води (знижують швидкість стікання води з вертикальних поверхонь): Na -карбометілцелюлоза, деякі водорозчинні полімери, Na_2SiO_3 . Одним з ефектів дії розчинів солей під час гасіння твердих матеріалів є утворення на поверхні таких матеріалів плівки, яка ізолює поверхню від дії повітря. Такий ефект виявляють більшість солей, які утворюють кристалогідрати.

Крім того у випадку тривалого збереження пожежних запасів води до неї додають антикорозійні добавки (Na_2SiO_3 , NaNO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$), консерванти ті інші. В останній час запропоновано ще ряд засобів пожежогасіння на основі води: суспензії, емульсії, гелі.

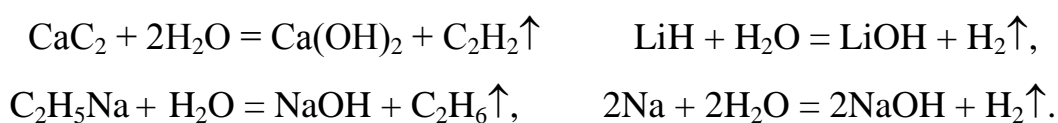
Водні розчини деяких солей (Na_2SiO_3 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , солей алюмінію, сполуки стибію) використовуються в якості захисних сумішей для обробки деревини або як наповнювачі до пластмас (антипірени).

З хімічної точки зору вода є дуже стійкою сполукою. Водяна пара починає розкладатись на водень і кисень за температури, вищої від $1000\text{ }^\circ\text{C}$; цей процес (термічна дисоціація) відбувається із поглинанням великої кількості теплоти. Навіть за температури $2000\text{ }^\circ\text{C}$ ступінь термічної дисоціації води становить лише 2 %.

Водночас вода досить хімічно активна. Вона реагує з активними металами, з оксидами багатьох металів і неметалів з утворенням основ і кислот, з деякими активними неметалами з утворенням оксигеновмісних і безоксигенних кислот:



При виборі засобів пожежогасіння треба брати до уваги хімічні властивості води. Вона з деякими речовинами реагує бурхливо, що може привести до підсилення пожежі або вибуху газів, що утворюються:



Під час взаємодії деяких кислот, основ, солей з водою можуть утворюватися кристалогідрати ($\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ тощо).

Вода, що входить до складу різних сполук, має різну природу. Розрізняють конституційну, кристалізаційну та гігроскопічну воду.

Конституційна вода входить до складу речовин, які в разі зневоднення змінюють свою хімічну природу. Так, у разі зневоднення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється нова речовина — оксид кальцію..

Внаслідок відщеплення кристалізаційної води хімічна природа сполуки не змінюється, а лише дещо змінюються хімічні властивості останньої. Так, у разі відщеплення води від кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ змінюється його забарвлення, але сіль залишається сіллю.

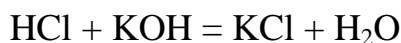
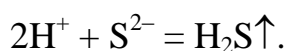
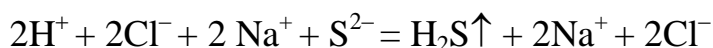
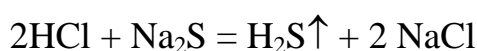
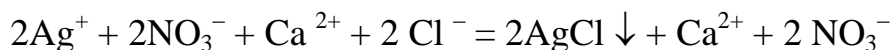
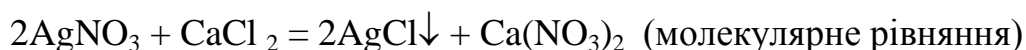
Гігроскопічна вода хімічно не зв'язана з відповідними сполуками, тому вилучення її із сполуки не викликає жодних хімічних змін.

7 Іонні реакції та гідроліз

Між молекулами та іонами в розчинах можуть відбуватись реакції. Такі реакції називають іонообмінними.

Реакції обміну в розчинах електролітів **практично протікають у бік утворення осаду, газів і слабких електролітів.** При складанні іонних рівнянь

треба керуватися тим, що сильні електроліти, які практично повністю дисоційовані, пишуться у вигляді іонів, а речовини малодисоційовані, малорозчинені і газоподібні зображуються в молекулярній формі. Наприклад:



Деякі іонообмінні реакції використовуються в пожежній справі. Наприклад, в хімічно-пінних вогнегасниках речовинах використовується реакція:



Гідроліз. Вода є слабким електролітом, що дисоціює за рівнянням:



Іонним добутком (K_b) води називається добуток рівноважних концентрацій іонів H^+ і OH^- , який є постійною величиною, що дорівнює 10^{-14} .

$$K_b = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Для характеристики реакції середовища доцільно користуватися **водневим показником**

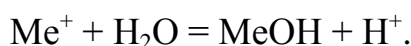
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

В нейтральному середовищі $\text{pH} = 7$, в кислому $\text{pH} < 7$, в лужному середовищі $\text{pH} > 7$. В лабораторній практиці для визначення реакції середовища використовуються **індикатори** - речовини, забарвлення яких

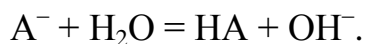
змінюється в залежності від величини рН розчину. Найбільш часто застосовують індикатори: **лакмус, фенолфталеїн і метилоранж**.

Гідролізом солей називається обмінна реакція взаємодії іонів розчиненої солі з водою, в результаті якої утворюються малодисоційовані сполуки та змінюється рН середовища.

Більшість солей є сильними електролітами, вони дисоціюють на катіони металів та аніони кислотних залишків. Якщо катіону (Me^+) відповідає слабка основа, він зв'язує іони OH^- :

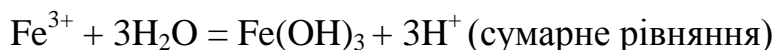
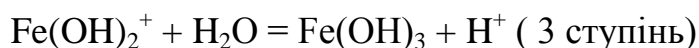
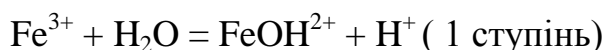


Якщо аніону (A^-) відповідає слабка кислота, він зв'язує іони H^+ :

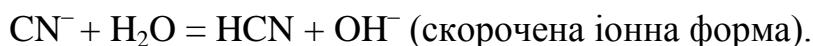
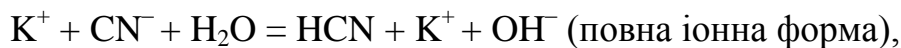


В першому випадку з'являються іони H^+ , що обумовлює підкислення розчину, а в другому випадку – іони OH^- , що обумовлює появу лужного середовища.

Солі, що утворені багатозарядними іонами, гідролізуються ступінчасто:



Так само, як і іонні реакції, реакції гідролізу треба вміти записувати в молекулярній, повній іонній та скороченій іонній формах. Наприклад, відповідні реакції гідролізу ціаніду калію мають вигляд:



Гідроліз – процес оборотний і в більшості випадків до кінця не йде. Повнота гідролізу характеризується **ступенем гідролізу**, який являє собою відношення кількості гідролізованих молів солі до загальної кількості молів солі, які знаходяться в розчині. До реакції гідролізу солі стосуються всі положення про

хімічну рівновагу. Константа рівноваги реакції гідролізу називається **константою гідролізу солі**.

При збільшенні температури рівновага гідролізу зміщується праворуч, оскільки пряма реакція ендотермічна. При постійній температурі рівновагу можна змістити праворуч, розбавляючи розчин.

Найбільш сильно гідролізуються солі, утворені слабкою основою та слабкою кислотою. В цьому випадку реакція гідролізу може йти практично до кінця, якщо продукти гідролізу виводяться зі сфери реакції, наприклад:



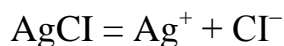
Якщо в розчині знаходяться дві солі, одна з яких гідролізується за катіоном, а інша - за аніоном, то вони посилюють сумісний гідроліз:



Така реакція використовується у вогнегасних речовинах як засіб утворення вуглекислого газу.

8 Добуток розчинності

Застосуємо закон дії мас до стану іонної рівноваги в насиченому розчині важкорозчинної солі. Як сильні електроліти ці солі в розчинах повністю розщеплюються на іони, і тому в насиченому розчині такої важкорозчинної сполуки, як хлорид аргентуму, містяться тільки окремі іони Ag^+ і Cl^- , які перебувають у стані рівноваги з твердою фазою AgCl :



Згідно з законом дії мас, константа рівноваги цієї реакції буде:

$$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]/[\text{AgCl}],$$

де $[\text{AgCl}]$ — концентрація речовини в осаді, яка не залежить від абсолютної кількості твердої фази і є сталою величиною. Оскільки $[\text{AgCl}] = \text{const}$, то

$$K [\text{AgCl}] = K', \text{ а значить і } [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K'.$$

Отже, добуток концентрацій відповідних іонів у насиченому розчині речовини за сталих температури й тиску є сталою величиною. Цю величину

називають добутком розчинності і позначають ДР. ДР кількісно характеризує здатність електроліту розчинятися.

Якщо електроліт містить два або кілька однакових іонів, концентрації цих іонів у разі обчислення добутку розчинності електроліту слід піднести до відповідного ступеня. Наприклад, насичений розчин хромату аргентуму характеризується такою рівновагою:



Добуток розчинності хромату аргентуму становитиме:

$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}]$$

За допомогою величин ДР можна сформулювати правила випадіння осаду: якщо добуток концентрацій іонів більше, ніж значення ДР солі, то осад випадає, якщо менше, то осад не випадає.

ТЕМА 2. КОЛОЇДНІ СИСТЕМИ

План.

1. Поняття про колоїдні системи.
2. Добування колоїдних систем та їх стійкість.
3. Адсорбція. Поверхнево-активні речовини.
4. Аерозолі, пили, їх пожежна небезпечність і застосування в пожежній справі.
5. Піни, їх застосування в пожежогасінні.
6. Емульсії та суспензії.

1 Поняття про колоїдні системи

Однією з важливих хімічних дисциплін є колоїдна хімія – наука про високодисперсне становище речовини. Основною колоїдно-хімічною характеристикою є **дисперсність**. Систему, утворену з часточок подрібненої речовини, називають дисперсною. Існують системи, в яких подрібнені (дисперговані) речовини і середовище, в якому вони містяться, утворюють

гетерогенну суміш. Дисперговані речовини таких систем називають **дисперсною фазою**, а середовище, в якому вони містяться — **дисперсним середовищем**. На властивості рідких дисперсних систем впливає ступінь подрібненості (дисперсності) дисперсної фази. Залежно від розмірів часточок дисперсної фази розрізняють:

- 1) істинні розчини;
- 2) колоїдні розчини;
- 3) грубодисперсні системи.

Істинними розчинами називаються дисперсні системи, в яких молекули або іони твердої речовини рівномірно розподілені серед молекул розчинника. Розчинена речовина і розчинник в істинних розчинах утворюють, єдину однорідну рідку фазу, в якій немає поверхні поділу між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем. Однією з характерних особливостей істинних розчинів є те, що механічним способом неможливо розділити розчинник і розчинену в ньому речовину.

Колоїдні системи характеризуються розміром часточок дисперсної фази в межах від 1 до 100 нм. Такі системи іноді називають **золями**, а якщо дисперсна фаза перебуває в рідкому середовищі – **колоїдними розчинами**. Залежно від природи речовини середовища, розрізняють гідрозолі, аерозолі тощо. З погляду термодинаміки більшість колоїдних систем не рівноважні (термодинамічно нестійкі), але з точки зору хімічної кінетики багато таких систем кінетично стійкі.

Залежно від міцності зв'язку часточок дисперсної фази з часточками середовища колоїдні системи поділяють на ліофільні (колоїдні часточки сильно взаємодіють з середовищем) і ліофобні (часточки практично не взаємодіють із середовищем). Якщо середовищем є вода, ліофільні системи називають гідрофільними, а ліофобні — гідрофобними. До ліофобних колоїдних систем належать золі металів, сульфідів металів тощо, до ліофільних — золі білкових речовин, клеї, крохмаль, каучук і деякі інші. Особливістю колоїдних систем є їх сильно розвинена поверхня. Тому для колоїдних систем особливе значення

мають поверхневі явища.

В залежності від агрегатного стану всі дисперсні системи поділяють на 9 типів (Табл.2). Скорочено тип колоїдної системи записується у вигляді дробу в числівнику якого назва дисперсної фази (т,р,г), а в знаменнику – дисперсійного середовища.

Колоїдні розчини відрізняються від суспензій порівняно великою стійкістю. Золі можуть зберігатись практично необмежений час без будь-яких змін. Найголовнішою особливістю колоїдних розчинів є їх стійкість у часі, зумовлена двома основними причинами: наявністю електричного заряду у колоїдних часточок і сольватної оболонки з молекул розчинника.

Важливою ознакою колоїдного стану є ефект Тіндаля–Фарадея (розсіювання світла міцелами колоїдної системи). Внаслідок розсіювання світла колоїдні часточки, за якими стежать в ультрамікроскоп, мають вигляд точок, що світяться і перебувають у безперервному хаотичному русі.

2 Добування колоїдних систем

Утворення колоїдної системи може відбуватися двома шляхами; 1) сполученням (агрегацією) окремих молекул, атомів або іонів; 2) диспергуванням часточок розчиненої речовини до досягнення ними розміру колоїдних. Колоїдні розчини можна добувати як хімічними, так і фізичними методами (проведенням окисно-відновних реакцій, гідролізом, механічним та електричним подрібненням тощо). Для досягнення колоїдного стану системи потрібно не тільки добитися певного ступеня подрібненості речовини, а й забезпечити відповідні умови для збереження цього ступеня подрібненості за допомогою стабілізатора. Стабілізаторами можуть бути електроліти, дисперсійне середовище та інші чинники.

Колоїдні часточки перебувають у безперервному броунівському русі, що забезпечує рівномірність їх розподілу в об'ємі колоїдного розчину.

Таблиця 2

№	Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення	Тип системи	Приклади
1	Тверда	Рідка	Т/Р	Золі, суспензії	Дисперсії в природних водах, золі металів
2	Рідка	Рідка	Р/Р	Емульсія	Молоко, нафта
3	Газ	Рідка	Г/Р	Газові емульсії, піни	Мильна піна
4	Тверда	Тверда	Т/Т	Тверді колоїдні розчини	Мінерали, деякі сплави
5	Рідка	Тверда	Р/Т	Пористі тіла, гелі	Вологі ґрунти
6	Газ	Тверда	Г/Т	Пористі тіла, ксерогелі	Пемза, силікагель
7	Тверда	Газ	Т/Г	Аерозолі (пили, дими)	Тютюновий дим, пил
8	Рідка	Газ	Р/Г	Аерозолі (тумани)	Туман, хмари
9	Газ	Газ	Г/Г	Системи з флуктуацією густини	Атмосфера

Для вивчення колоїдних систем велике значення мають явища електрофорезу та електроосмосу. Суть електрофорезу полягає в тому, що під час

пропускання постійного електричного струму між електродами, зануреними в колоїдний розчин, колоїдні часточки переміщуються до одного з електродів – катода або анода. Електроосмос— це явище протікання рідини через капілярні системи під дією різниці потенціалів електричного поля. Ці явища були відкриті у 1809 р. професором Московського університету Ф. Ф. Рейссом.

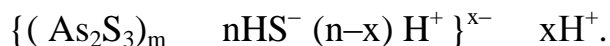
Дослідженням електрофорезу та інших електрокінетичних явищ підтверджена однойменність зарядів часточок дисперсної фази. Цей знак залежить від природи дисперсної фази і дисперсійного середовища. Електричний заряд колоїдних часточок виникає внаслідок адсорбції ними з розчину позитивно або негативно заряджених іонів. Навколо часточок утворюється подвійний електричний шар, внутрішньою оболонкою якого є адсорбовані часточкою іони, а зовнішньою — іони з протилежним зарядом, які є у розчині. Електростатичне відштовхування часточок, заряджених однойменно, заважає часточкам злипатися й випадати з розчину у вигляді осаду.

Знаючи електричні властивості колоїдних систем, можна скласти схему будови часточок ліофобного колоїду. В центрі колоїдної часточки розміщене ядро, яке складається з міцно сполучених між собою молекул або іонів речовини дисперсної фази. Поверхня ядра вкрита адсорбційним шаром, який складається з адсорбованих іонів з надлишком зарядів одного знака. Ядро разом з адсорбційним шаром називають гранулою. Навколо гранули в дисперсійному середовищі можна виділити дифузійний шар, в якому розміщуються гідратовані протиіони відносно іонів адсорбційного шару. Гранулу, оточену дифузійним шаром, називають **міцелою**.

До складу адсорбційної частини подвійного електричного шару входять потенціалвизначальні іони і деяка частина протиіонів. Решта протиіонів утворюють дифузну частину подвійного електричного шару. Швидкість переміщення дисперсної фази в постійному електричному полі визначається величиною електрокінетичного потенціалу на поверхні зміщення, який називається дзета-потенціалом (ξ –потенціалом). Вважають, що знак заряду збігається із знаком заряду твердої поверхні.

Незважаючи на незначну величину дзета-потенціалу (0,001—0,10 В), він відіграє істотну роль у стійкості колоїдних розчинів.

Будову міцели ліофобної колоїдної часточки можна записати схематичною формулою. Наприклад, для колоїдної часточки сульфиду арсену(III) As_2S_3 схематично формулу міцели записують так:



Ядро Адсорбційний шар Дифузний шар

Таку міцелу можна зобразити за допомогою рисунку 23.

Рисунок 23 - Міцела сульфиду арсену(III)

Для цієї системи потенціалвизначальними є іони HS^- , протиіонами — H^+ . Ліофобні колоїдні системи виявляють тенденцію до взаємодії часточок з утворенням складніших агрегатів. Процес збільшення розмірів часточок дисперсної фази золю називається **коагуляцією**. Коагуляція може відбуватися під впливом різних чинників: введення електролітів, неелектролітів, зниження

температури, кип'ятіння, дія сонячного проміння, перемішування тощо. Якщо під час коагуляції розмір часточок, які утворюються, перебільшує граничний розмір колоїдних міцел, то колоїдна система руйнується і замість неї виникає грубодисперсна система. Особливо чутливі колоїдні системи до коагуляції під дією електролітів. Коагуляція зумовлює поступове осідання часточок і виділення їх з розчину у вигляді осаду. Цей процес називається **седиментацією**.

Ліофільні колоїдні системи відзначаються великою стійкістю завдяки наявності сольватної оболонки міцел, яка заважає їм злипатися. Коагуляція ліофільних золів може відбуватися тільки у разі введення великої кількості електроліту. Іони електроліту віднімають частину молекул розчинника від часточок ліофільного золю. Часточки сполучаються між собою й утворюють тверду нерозчинну речовину – гель. Гелі можуть знову переходити в золь. Зворотний процес переходу гелю в золь називається пептизацією. Прикладом ліофільного золю є золь силікатної кислоти.

Здатність дисперсних систем зберігати властивий їм ступінь дисперсності називається агрегативною стійкістю...

Здатність до утворення ліофільних колоїдних систем характерна для станатної кислоти, желатину, крохмалю тощо. Часточки ліофільного золю хоч і мають сольватну оболонку, адсорбують на своїй поверхні іони електроліту, які є в розчині, і несуть електричний заряд, що також зумовлює високу стійкість ліофільних золів.

Ліофобні золі менш стійкі порівняно з ліофільними. Негативно заряджені часточки ліофобних золів у разі додавання електролітів коагулюють тим краще, чим більша величина заряду катіонів електроліту. Для коагуляції позитивно заряджених часточок золів доцільніше брати електроліти, що утворюють високозаряджені аніони.

Існують загальні правила коагуляції колоїдних систем.

1. Всі електроліти, взяті в певних концентраціях, здатні спричинити коагуляцію колоїдних систем.

2. Для коагуляції потрібна певна кількість електроліту, що називається

«порогом коагуляції».

3. Коагуляція починається поблизу ізоелектричного стану (дзета-потенціал змінюється від максимального значення на поверхні твердої фази до нуля в адсорбційному шарі).

4. Коагулюючим є іон, що має протилежний знак відносно знака заряду колоїдної часточки.

5. Коагулююча дія іонів зростає із зростанням їхніх зарядів.

Колоїдні системи мають велике практичне значення в пожежній охороні. Так, велике поширення мають такі типові колоїдні засоби пожежогасіння як піни, аерозолі, суспензії та емульсії.

Грубодисперсними системами називаються системи, в яких містяться часточки дисперсної фази за розмірами більші, ніж 100 нм. Ці часточки перебувають у рідині в завислому стані. До грубодисперсних систем належать суспензії й емульсії. Суспензії— це системи, до складу яких входять часточки твердої речовини, завислі у рідині. Емульсії — це системи, в яких часточки однієї рідини зависають у середовищі іншої рідини. Прикладом емульсії може бути молоко. Для гасіння пожеж запропоновані до використання емульсії деяких речовин (інгібіторів горіння) у воді.

3 Адсорбція. Поверхнево-активні речовини

Колоїдні системи мають дуже велику поверхню (10^1 – 10^3 м²/г). Частки, що знаходяться на поверхні, мають підвищену енергію у порівнянні з частками, що знаходяться в глибині фази. Тому поверхня речовини має велику інтенсивність поля молекулярних сил. Це приводить до посиленої взаємодії поверхні з частками (молекулами, іонами), що знаходяться в навколишньому середовищі. Це приводить до поглинання поверхнею часток з навколишнього середовища. Явище поглинання однієї речовини поверхнею іншої називається адсорбцією.

Чим вище енергія поверхневого шару, тим більший поверхневий натяг.

Поверхневий натяг (σ) – це енергія Гіббса (G) одиниці поверхні (S):

$$\sigma = (\partial G / \partial S)_{P, T, n}$$

Речовини які поглинають поверхнею та знижують поверхневий натяг, – називаються **поверхнево активними речовинами (ПАР)**. Зниження поверхневого натягу підвищує стійкість колоїдних систем і спрощує їх утворення. Молекули ПАР – це дифільні молекули. Вони складаються з двох частин – полярної ($-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, NH_2) і неполярного органічного радикалу. Схематично таку молекулу зображують у вигляді кола (полярна група) і рисочки (неполярний органічний радикал). На рисунку 24 схематично показано, як молекули ПАР "оточують" частку жиру, що знаходиться у воді, і переводять її у водну фазу. З цього стає зрозумілою миюча дія ПАР. Одним з старіших ПАР є мила – натрієві солі стеаринової або пальмітинової кислоти.

Рисунок 24 - Схема розчинення жиру у воді під дією молекул ПАР

4 Аерозолі, пили, їх пожежна небезпечність і застосування в пожежній справі

Аерозолями називають системи, в яких дисперсійним середовищем є газ. Аерозолі поділяють на такі класи: тумани (системи рідина/газ); пил – диспергаційні аерозолі (тверда речовина/газ); дим – конденсаційні аерозолі (тверда речовина/газ). Пили можуть знаходитися в осаджуваному і завислому станах. Осаджений пил називається аерогелем, завислий аерозавіссю. Аерозолі речовин, що спроможні горіти, – вибухо- та пожежонебезпечні. Горіння

аерозависів проходить подібно до горіння газо-повітряних сумішей, тобто звичайно у вигляді вибуху. Особливо тяжкі наслідки бувають після вибухів пилу у вугільних копалинах та пилу борошна на підприємствах харчової промисловості.

Суттєвий вплив на властивості пилів чинить **ступінь дисперсності** – це величина, оборотна до середнього розміру частки пилу. Чим більший ступінь дисперсності, тим пожежо- та вибухонебезпечніший пил. На горіння пилів також впливає хімічна активність речовини, з якої утворений пил, його адсорбційна здатність, схильність пилу до електризації.

Аерозолі широко використовуються в пожежній справі. Так, для гасіння пожеж широко застосовуються порошкові вогнегасні суміші (ПВС). ПВС – це дрібнодисперсні порошки деяких речовин, що гальмують процес горіння (карбонати та гідрокарбонати лужних металів, фосфати амонію, сульфат калію та інші). Дисперсність таких порошоків досягає 10^5 м^{-1} . Основний вогнегасний ефект ПВС – гетерогенна рекомбінація радикалів, що утворюються під час горіння. В деяких випадках можливо інгібування реакцій горіння парою, що утворюється під час сублімації часток вогне-гасного порошку. Встановлено, що охолоджуючий і розбавляючий ефект для ПВС не мають суттєвого впливу на припинення горіння. Для деяких вогнегасних порошоків (фосфатів амонію) одним з суттєвих ефектів вогнегасіння є утворення на поверхні матеріалу, що горить, плівки, яка припиняє надходження повітря до поверхні матеріалу та вихід продуктів термодеструкції з матеріалу.

В останні роки для гасіння пожеж стали використовувати аерозольутворюючі суміші – АУС. АУС – це суміші окисника, пального та вогнегасного порошку. Після запалення цієї суміші відбувається інтенсивна реакція горіння, при якій утворюється велика кількість газів (CO_2 , N_2 , H_2O), котрі, виходячи крізь сопло, розпилюють вогнегасний порошок. При цьому утворюється хмара аерозольного порошку, який гальмує процес горіння.

5 Піни, їх застосування в пожежогасінні

Піною називається комірково–плівочна система, окремі бульбочки (комірки) якої пов'язані одна з одною до загального каркасу розділяючими плівками. Бульбочки піни можуть мати великі розміри (декілька сантиметрів), але їх відносять до колоїдних систем. Для утворення стійкої піни необхідна наявність в системі стабілізатора (піноутворювача). В якості піноутворювачей застосовують поверхнево активні речовини. За способом утворення піни поділяють на хімічні та повітряно– механічні. Хімічна піна утворюється під час утворення газу за допомогою якоїсь хімічної реакції (газоутворюючий процес). Вперше піну для гасіння пожеж запропоновано російським вченим Лораном (в 1904 році). В якості газоутворюючої реакції була запропонована така:



В якості першого піноутворювача був запропонований екстракт солодкового кореня. Спочатку використовували окремі піноутворюючі порошки (кислотний – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, лужний – NaHCO_3 + ПАР). Пізніше були запропоновані об'єднані піногенеруючі порошки (суха суміш NaHCO_3 + ПАР + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). В останній час хімічна піна використовується обмежено. В більшості випадків зараз використовується повітряно–механічна піна. В якості піноутворювачів використовуються речовини білкового походження (продукти переробки крові тварин та речовин рослинного походження), штучні ПАР (аніонактивні, катіонактивні, неіонні), фторовані піноутворювачі.

Однією з важливіших характеристик піни є її кратність – відношення об'єму піни до об'єму рідини, з якої вона утворилась. Сьогодні одержані піни з кратністю до декількох тисяч. Важливою характеристикою піни є її стійкість, яка визначається часом існування піни. Найбільш стійкі піни існують від десятків хвилин до годин. Для підвищення стійкості піни до них додають водорозчинені полімери.

6 Емульсії та суспензії

Емульсією називається дисперсна система, що складається з двох або більш рідких дисперсних фаз. Умови утворення емульсії – взаємна нерозчиненість

двох рідин, що утворюють емульсію. Прикладами емульсій є молоко (емульсія жиру у воді), вершкове масло (емульсія води в жиру), креми, мазі. Для утворення стійкої емульсії обов'язковою умовою є присутність емульгаторів. В якості емульгаторів в більшості випадків застосовують ПАР. Ефективними емульгаторами є мила. В разі відсутності ПАР емульсії швидко руйнуються – розшаровуються. Емульсії утворюються шляхом механічного диспергування (інтенсивного змішування, струшування, дією ультразвуку), а також витискуванням дисперсної фази крізь маленькі отвори під великим тиском.

Велике значення емульсії мають у житті людини. Жири є важливою складовою частиною харчування. Між тим вони не розчиняються у воді, а організм засвоює тільки такі жири, що знаходяться в стані емульсії. Тому добре засвоюються емульговані жири: молоко, вершки, сметана. Інші жири засвоюються в організмі тільки після переходу в стан емульсії під дією холієвих кислот. Миюча дія мила також базується на процесі емульгування забруднень жироподібного характеру при механічній дії.

В пожежній справі емульсії поки що не знайшли широкого застосування. Але запропоновано вживання деяких інгібіторів горіння (фреонів) у вигляді емульсії у воді. Такий засіб пожежогасіння об'єднує переваги води й ефективних інгібіторів горіння.

Суспензії – це грубодисперсні системи, в яких дисперсна фаза – тверда речовина, а дисперсійне середовище рідина. Суспензії використовуються в пожежній справі. Одним з обов'язкових компонентів таких суспензій є активна сіль. Це сіль, яка має вогнегасні властивості (карбонати, гідрокарбонати, фосфати лужних металів або амонію). Суспензії мають підвищену в'язкість порівняно із звичайною водою, тому деякі суспензії використовують при гасінні твердих поверхонь. Такі засоби пожежогасіння повільніше стікають з вертикальних поверхонь, тим самим підвищується ефективність застосування води.