

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ВСП «ЗОЛОЧІВСЬКИЙ ФАХОВИЙ КОЛЕДЖ  
ЛЬВІВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ»**



**Конспект лекцій навчальної дисципліни «Загальна хімія»**

Освітня програма: **Агроінженерія**  
Галузь знань: **20 Аграрні науки та продовольство**  
Спеціальність – **208 «Агроінженерія»**  
Освітньо-професійний ступінь: **фаховий молодший бакалавр**  
Кваліфікація: **фаховий молодший бакалавр з агроінженерії**

**Новоселище  
-2025**

## ЗМІСТ

Лекція 1. Вступ. Будова атомів.....	3
Лекція 2. Періодична система елементів.....	6
Лекція 3. Ковалентний зв'язок.....	8
Лекція 4. Хімічна термодинаміка та термохімія.....	12
Лекція 5. Агрегатні стани речовини.....	17
Лекція 6. Дисоціація води.....	23
Лекція 7. Окисно-відновні процеси.....	25
Лекція 8. Основи електрохімічних процесів.....	32
Лекція 9. Координаційні (комплексні) сполуки.....	38
Лекція 10. Номенклатура та хімічні властивості комплексних сполук.....	42
Лекція 11. Властивості металів.....	46
Лекція 12. Корозія.....	48
Лекція 13. Способи добування металів із руд.....	54
Лекція 14. Роль хімії у розв'язанні екологічних проблем.....	56

### Лекція 1. Вступ. Будова атомів.

Вивчення будови атома підтвердило глибокий фізичний зміст періодичного закону. До кінця XIX ст. вважали, що атом – найменша частинка простої речовини, неподільна і незмінна. Однак, у 1819 р. Павлов вперше висловив думку про те, що атом є складною системою, яка складається з різнойменно заряджених полюсів. Це підтвердили і закони відкриті М. Фарадеєм у 1833 р. і подальші дослідження різних вчених – К. Рентген, П. і М. Кюрі, Е. Резерфорд, Ф. Содді, І. Пулюй та ін.

Вперше експериментально обґрунтував модель атома Е. Резерфорд, який вивчав проходження  $\alpha$ -частинок через золоту фольгу. Він запропонував планетарну (ядерну) модель атома: в центрі маленьке позитивно заряджене ядро, а навколо, на великих відстанях, обертаються негативно заряджені електрони (як планети навколо Сонця). Але в цілому атом – електронейтральний (рис. 1.1).

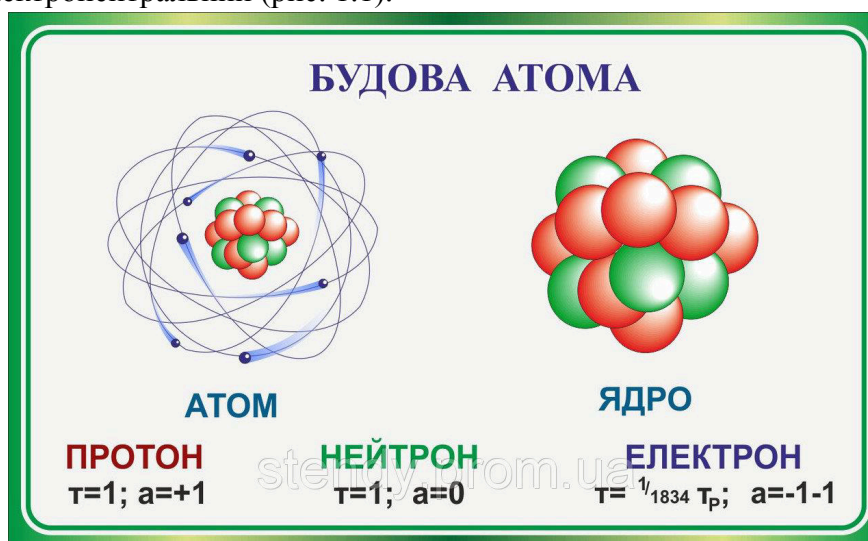


Рис. 1.1. Будова атома

Розмір атома  $10^{-10}$ м, розмір ядра  $10^{-14}$ – $10^{-15}$ м. Ядро визначає індивідуальність хімічного елемента, а електронна оболонка – його хімічні властивості. Ядро має складну внутрішню будову, у ньому зосереджена майже вся маса атома, оскільки маса електронів незначна (таблиця 1.1).

Назва	Символ	Маса	Заряд	Кількість в атомі
I. Електронна оболонка атома				
Електрон	$e^-$	1/1840	-1	$e^- = Z$ – порядковий номер елемента, $e^-$ розміщуються на різних відстанях від ядра – рівнях
II. Склад ядра				
Протон	$p^+$	1	+1	$p^+ = Z$
Нейтрон	$n^0$	1	0	$n^0 = A_r - Z$ ( $A_r$ – атомна маса хімічного елемента)

Таблиця 1.1. Характеристика складових частин атома

Атом із певним числом протонів і нейтронів називають нуклідом<sup>6</sup>. Ядерні частинки (протони і нейтрони) називаються нуклонами (від «nucleus» – ядро). Властивості ядра атомів зумовлені числом протонів ( $p^+ = Z$ ) і нейтронів ( $n - A = Z$ ) – таблиця 1.2.

Назва	Визначення	Приклад
<b>Ізотопи</b> <sup>7</sup>	Атоми одного хімічного елемента, що мають стале число протонів (Z), але різне число нейтронів (n)	Гідроген має три ізотопи: Протій ${}^1_1\text{H}$ (p = 1, n = 0); Дейтерій ${}^2_1\text{H}$ (p = 1, n = 1); Тритій ${}^3_1\text{H}$ (p = 1, n = 2);
<b>Ізобари</b> <sup>8</sup>	Атоми, які мають різне число протонів (Z) і нейтронів (n), але однакове масове число (A)	${}^{31}_{15}\text{P}$ (p = 15, n = 16, A = 31) і ${}^{31}_{14}\text{Si}$ (p = 14, n = 17, A = 31);
<b>Ізотони</b> <sup>9</sup>	Атоми, які містять однакове число нейтронів (n), але різне число протонів (Z)	${}^{138}_{56}\text{Ba}$ (p = 56, n = 82); ${}^{139}_{57}\text{La}$ (p = 57, n = 82);

Таблиця 2.3. Характеристика нуклідів

Більш вдало електронну будову атома можна описати на основі законів і засобів квантової (хвильової) механіки. Головна ідея якої – корпускулярно-хвильова двоїстість електрона. Тобто, електрон – це матеріальна частинка, що має хвильовий характер руху. Математично це відображає рівняння де Бройля:  $\lambda = h/m \cdot v$ . Частинці з масою m, що рухається зі швидкістю v відповідає довжина хвилі  $\lambda$ ; h – стала Планка. В 1913 році Н. Бор, ґрунтуючись на положенні квантової теорії Планка, сформулював положення своєї теорії (постулати Бора):

1. Електрони обертаються навколо ядра по певних колових орбітах, які називають стаціонарними.

2. На стаціонарній орбіті електрон не випромінює і не поглинає енергію.

3. Випромінювання (поглинання) енергії відбувається під час переходу з однієї стаціонарної орбіти на іншу. Енергія, яка виділяється (поглинається) обчислюється:  $\Delta E = h \cdot \nu = E_2 - E_1$ , де  $\nu$  – частота випромінювання.

У 1925р. В. Гейзенберг запропонував принцип невизначеності, згідно з яким не можна одночасно встановити місцезнаходження електрона в просторі і його швидкість. Тому електрон можна уявити у вигляді хмаринки негативно зарядженої матерії. Частину простору навколо ядра, де ймовірність знаходження електрона максимальна, називають електронною орбітальною<sup>10</sup>. Електрони, що перебувають на одній орбіталі, утворюють електронні шари або енергетичні рівні (нумерація від ядра: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7). В 1925 році Е. Шредінґер запропонував диференціальне рівняння, що описує стан електрона в атомі, тобто математичний опис орбіталі. Розв'язок цього рівняння можливий при певних значеннях координат електрона відносно ядра, які називаються квантовими числами<sup>11</sup> – n, l, m<sub>l</sub>, m<sub>s</sub> (табл. 1.3).

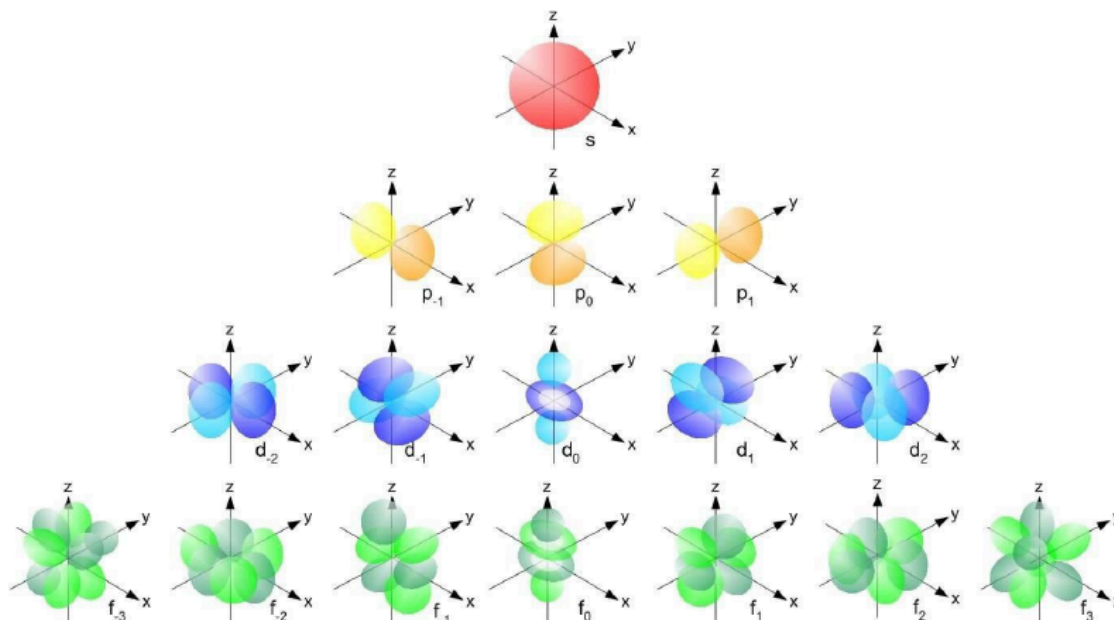
Назва	Символ	Що визначає	Можливі значення
Головне	n	Енергію орбіталі (енергетичний рівень)	Цілі числа від 1 до $\infty$
Побічне (орбітальне)	l	Форму орбіталі (енергетичний підрівень)	Цілі числа від 0 до n-1
Магнітне	m <sub>l</sub>	Орієнтацію орбіталі в просторі	Від -l до +l (m <sub>l</sub> = 2l+1)
Спінове	m <sub>s</sub>	Власний магнітний момент електрона	+1/2 і -1/2

Таблиця 1.3. Інтерпретація квантових чисел

Сукупність електронних орбіталей, що належать одному енергетичному рівню, утворює електронний шар, якому відповідає головне квантове число (n). Воно показує

запас енергії електрона на рівні, віддаленість електрона від ядра (номер орбіталі).  $N = 2n^2$ , де  $N$  – максимальна кількість електронів на енергетичному рівні;  $n$  – номер енергетичного рівня або головне квантове число. Енергетичні рівні діляться на підрівні. Підрівень має числове значення побічного орбітального числа ( $l$ ). Підрівні складаються з орбіталей:

- $s$  – перший підрівень, складається з  $1s$ -орбіталі;
  - $p$  – другий підрівень, складається з  $3p$ -орбіталей;
  - $d$  – третій підрівень, складається з  $5d$ -орбіталей;
  - $f$  – четвертий підрівень, складається з  $7f$ -орбіталей.
- Електронна орбіталь може мати різну форму:



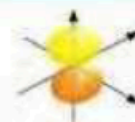
**Перший  
рівень  
 $n = 1$**

**$s$ -підрівень**  
складається  
з однієї  $s$ -орбіталі



**Другий  
рівень  
 $n = 2$**

**$s$ -підрівень**  
складається  
з однієї  $s$ -орбіталі



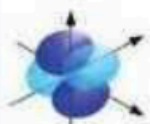
**$p$ -підрівень** складається з трьох  
 $p$ -орбіталей

**Третій  
рівень  
 $n = 3$**

**$s$ -підрівень**  
складається  
з однієї  $s$ -орбіталі



**$p$ -підрівень** складається з трьох  
 $p$ -орбіталей



**$d$ -підрівень** складається з п'яти  $d$ -орбіталей

Схематично орбіталь позначають, як комірку. Кожен підрівень з квантовим числом  $l$  містить  $(2l + 1)$  електронних орбіталей, що мають кожна своє значення магнітного квантового числа ( $m_l$ ). Воно визначає орієнтацію електронних орбіталей у просторі на даному підрівні. Числові значення:  $m_l =$  від  $-l$  до  $+l$ . Крім того, кожен електрон має

числове значення спінового квантового числа ( $m_s$ ), яке характеризує його власний магнітний момент (спін). Числові значення спінового квантового числа  $m_s = +1/2, -1/2$ . Графічне зображення спіна – стрілка.

### Контрольні питання

1. З яких елементів складається атомів?
2. Які заряди у електрона, нейтрона та протона?
3. Що таке орбіталь електрона?

## Лекція 2. Періодична система елементів.

### План

1. Систематика хімічних елементів.
2. Структура періодичної системи.

#### 1. Систематика хімічних елементів.

Етапи систематизації хімічних елементів можна умовно поділити на такі:

I етап. Від стародавніх часів до кінця XVIII ст. Його основним завдання було встановити факт існування елемента і описати його властивості. Так, науковий термін «елемент» вперше використав Р.Бойль (1661 р.). До 1694 р. було відомо лише 14 елементів, а до кінця XVIII ст. стало відомо 23 елементи.

II етап. З кінця XVIII ст. до наших днів. Його завдання: встановлення зв'язків між елементами – пошук родинних груп на основі певних ознак і класифікація хімічних елементів. Вперше елементи класифікував на метали і неметали А.Лавуазьє (1789 р.). Поняття «відносної атомної ваги» ввів Дж.Дальтон (1803 р.). Й.Деберейнер (1829р.) запропонував систематику елементів на основі їх атомних мас і виділив тріади елементів: Cl, Br, I. У кожній тріаді атомна маса середнього елемента є середнім арифметичним

$$\frac{Ar(Cl) + Ar(I)}{2} = \frac{35,5 + 127}{2}$$

атомних мас двох крайніх:  $Ar(Br) = \frac{35,5 + 127}{2} = 80$ .

У. Одлінг (1857 р.) розмістив 48 елементів у таблицю в 13 горизонтальних і 7 вертикальних рядах. Дж. Ньюлендс (1863 р.) виділив 8 груп подібних елементів розмістивши у порядку зростання атомів (кожен 8 елемент за властивостями був схожий на перший – правило октав) і ввів поняття «порядковий номер». Л. Мейєр (1864р.) розмістив елементи у порядку зростання атомних мас і помітив, що подібні елементи містяться у одних і тих самих вертикальних стовпчиках (шість груп елементів за валентністю).

Д. Менделєєв (1869р.) розмістив у порядку зростання атомних мас і помітив, що хімічні властивості елементів та їх сполук періодично повторюються через певне число елементів. Сформульований Д. Менделєєвим періодичний закон дав змогу розмежувати поняття «елемент» і «проста речовина». Його математичним відображенням стала періодична система (ПС). На сьогодні запропоновано більше 500 варіантів зображення періодичної системи у вигляді таблиць, геометричних фігур, аналітичних кривих. Проте варіант ПС запропонований Д. Менделєєвим виявився найбільш довговічним і досконалим. Він включав не лише відомі елементи, а й ті, що ще мали бути відкриті у майбутньому. На сьогодні періодична система вміщує 118 хімічних елементів, кожен з яких посідає певне місце, що вказує: назву елемента, символ, протонне число, відносну атомну масу, будову валентних рівнів. Останні 8 елементів (з порядковими номерами 111–118) синтезовано нещодавно.

# ПЕРІОДИЧНА ТАБЛИЦЯ ЕЛЕМЕНТІВ

Порядковий номер — 8, 15,999 — Відносна атомна маса

Символ елемента — O

Назва хімічного елемента — Кисень

Назва простої речовини — ОКСИГЕН

Легенда:

- Металічні елементи (сірий)
- Напівметалічні елементи (блакитний)
- Неметалічні елементи (жовтий)
- Агрегатні стани простих речовин:
  - газ (блакитний)
  - рідина (червоний)
  - тверда речовина (білий)
  - невідомо (зелений)

Таблиця елементів з номерами, символами та назвами українською мовою.

Існує дві основні структурні одиниці ПС: період і група (таблиці 2.1).

Структурні одиниці	Визначення	Що визначає
<b>Періоди</b> <sup>4</sup> 1) малі (1-3) 2) великі (4-7)	Горизонтальні ряди хімічних елементів, розміщені за зростанням порядкового номера, які починаються з лужного металу і закінчуються інертним газом.	№ періоду = кількості енергетичних рівнів
<b>Групи</b> <sup>5</sup> 1) головні (s і p) 2) побічні (d і f)	Вертикальні стовпчики хімічних елементів з подібними хімічними властивостями та однаковою вищою валентністю.	№ групи = максимальній кількості валентних електронів

**Таблиця 2.2.** Характеристика періодів та груп

У періодах простежується поступове послаблення металічних властивостей елементів і наростання неметалічних з переходом до інертних газів (додаток Б1). Із 118 елементів ПС – 96 метали. Це всі s-елементи (крім H і He), d- та f-елементи, а також деякі p-елементи (III гр. від Al до Tl; IV гр. від Ge до Pb). Для d-елементів характерна змінна валентність (перехідні Me). Такі перехідні Me утворюються в I, II і III-валентних станах – йонні сполуки з основними властивостями, а в IV, V, VI, VII-валентних – ковалентні сполуки з кислотними властивостями. Проміжна валентність обумовлює утворення сполук з амфотерними властивостями. Наприклад:

Елемент	Основні властивості	Амфотерні властивості	Кислотні властивості
Cr (VI група)	CrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
Mn (VII група)	MnO, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

### Контрольні питання

1. Хто сформулював періодичний закон для таблиці хімічних елементів?
2. Яка будова таблиці хімічних елементів?
3. Яка структура блоку хімічного елемента в періодичній системі.

### Лекція 3. Ковалентний зв'язок.

#### План

1. Ковалентний зв'язок.
2. Орієнтація хімічних зв'язків у просторі. Гібридизація.

#### 1. Орієнтація хімічних зв'язків у просторі.

**Ковалентний зв'язок**<sup>7</sup> – це зв'язок, який виникає під час сполучення двох атомів з утворенням спільної електронної пари (або спільних електронних пар). Спільні електронні пари виникають за рахунок неспарених (валентних) електронів. Може утворитися за допомогою 2, 4 і 6 узагальнених електронів (рис. 3.1).

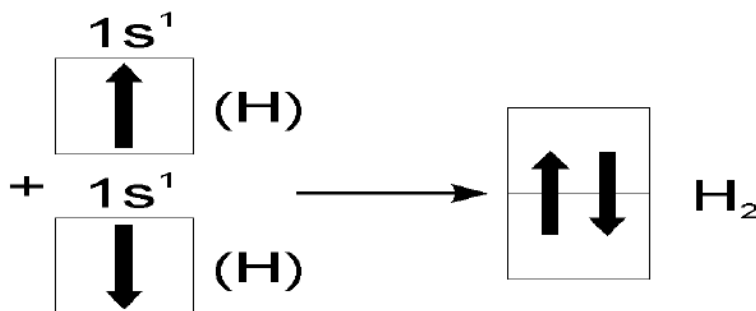
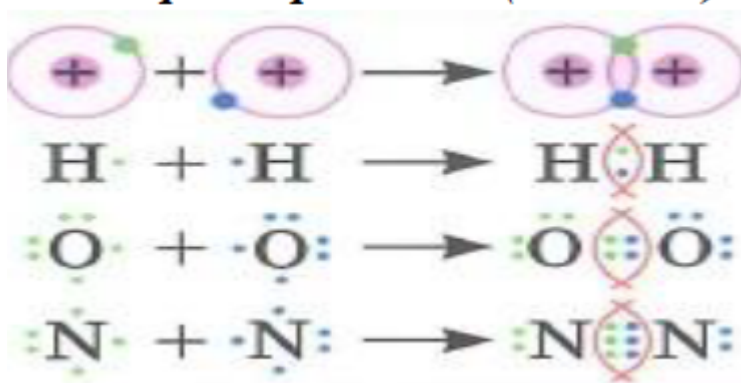


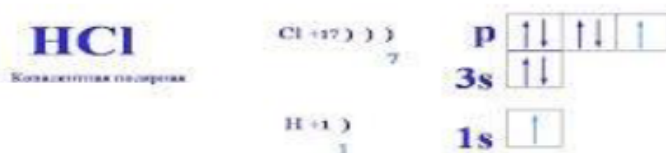
Рис 3.1. Процес «спарювання» електронів.

#### Прості речовини (неметал)



Навколо кожного атома утворюється стійка конфігурація з 8 електронів. Спільна електронна пара симетрична відносно ядер обох атомів: H – H, O = O, N ≡ N. Такий різновид ковалентного зв'язку називається неполярним.

#### Складні речовини (неметал + неметал)



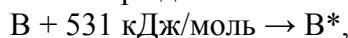
Якщо спільна електронна пара зміщена до більш електронегативного елемента, то утворюється ковалентний полярний зв'язок. Наприклад, у HCl ( $H \rightarrow Cl$ ), NH<sub>3</sub> ( $H \rightarrow N$ ), CO<sub>2</sub> ( $C \rightarrow O$ ). Для Гідрогену утвориться стійка «гелієва» оболонка. Число ковалентних зв'язків, які утворив атом називають ковалентністю елемента у відповідній сполуці. Наприклад, ковалентність N у N<sub>2</sub> і NH<sub>3</sub> = 3, ковалентність O у H<sub>2</sub>O і CO<sub>2</sub> = 2.

Оскільки валентність атома дорівнює кількості його неспарених електронів, то для елементів відповідного періоду вона визначається електронами зовнішнього рівня. Наприклад, для елементів другого періоду за кількістю неспарених електронів Літій має бути одновалентним Li (I), а Берилій – нуль валентним Be (0). Проте, після збудження атомів Берилію (на що витрачається енергія):

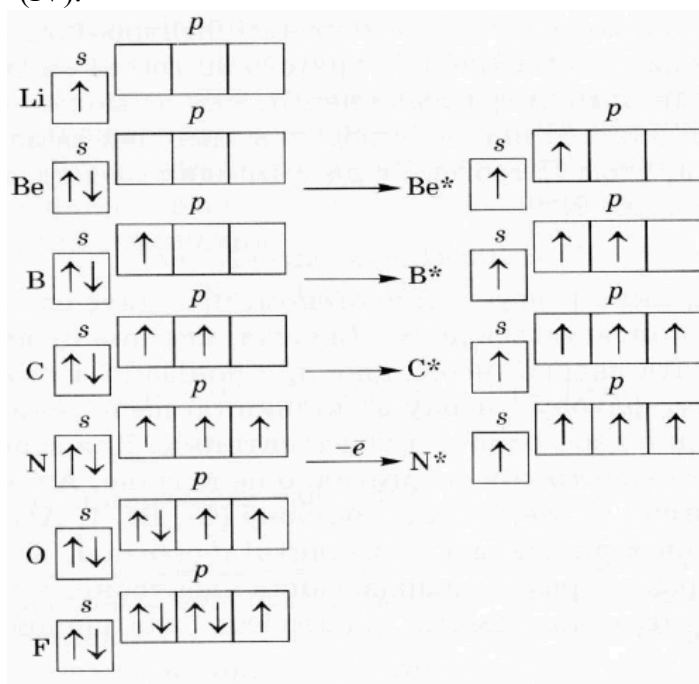


його електрони розпаровуються, і тоді атоми Берилію стають двохвалентними Be\*(II).

У різних атомів можливі переходи електронів з s- на p-орбіталі, з p- на d-орбіталі, з d- на f-орбіталі та у зворотному напрямку. Щоб перевести атом у збуджений стан потрібно витратити енергію. Але ці витрати з надлишком компенсуються утворенням хімічних зв'язків. Наприклад, у нормальному стані Бор одновалентний B (I), а у стані збудження:



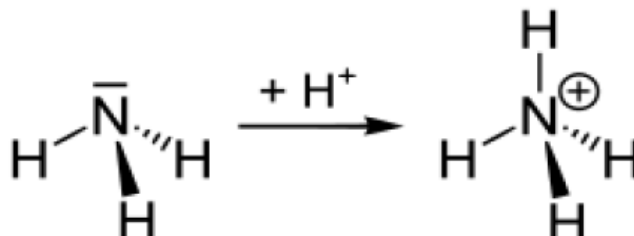
утворюється тривалентний Бор B\*(III). Так, у не збудженому стані Карбон двохвалентний C (II), а в збудженому (після поглинання 402 кДж/моль енергії) стає чотиривалентним C\*(IV).



Атоми Оксигену та Флуору за кількістю неспарених електронів можуть бути відповідно дво- та одновалентними. Для цих атомів розпаровування решти електронів енергетично невигідне. Проте, атоми елементів, які є аналогами Оксигену (S, Se, Te, Po) і

Флуору (Cl, Br, I, At) на зовнішніх рівнях мають вакантні d-орбіталі, на які можуть переходити електрони у разі розпаровування електронних пар. У результаті цього елемент може мати валентність, яка відповідає номеру групи.

Механізм утворення двоелектронного хімічного зв'язку шляхом спарювання електронів по одному від кожного атома називається обмінним, а шляхом донорування електронної пари одного атома на вільну орбіталь іншого – донорно-акцепторним. При цьому атом, який віддає неподілену електронну пару називається донором, атом, який має вільну орбіталь – акцептором. Наприклад, утворення йону амонію  $\text{NH}_4^+$ ; йону гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  та ін.



## 2. Орієнтація хімічних зв'язків у просторі. Гібридизація.

Ковалентний зв'язок, який виникає між атомами, завжди має певну орієнтацію в просторі. Це зумовлено необхідністю максимального перекривання атомних орбіталей (електронних хвильових функцій) задля зниження енергії системи. Чим складніша конфігурація атомних орбіталей, тим більше можливих варіантів їхнього взаємного перекривання. Атомні орбіталі, що визначають характер симетрії зв'язку позначають латинськими літерами s, p, d, f, а хвильові функції електронів після утворення хімічного зв'язку співзвучними їм грецькими літерами  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\phi$ .

$\sigma$ -Зв'язок виникає тоді, коли хвильові функції електронів перекриваються у тій ділянці простору, яка міститься на лінії, що сполучає центри взаємодіючих атомів. Внаслідок перекривання s-орбіталей двох атомів (s-s-перекривання) утворюється  $\sigma_s$ -зв'язок; s-p-орбіталей –  $\sigma_x$ -зв'язок і т.д. (рис. 3.2).

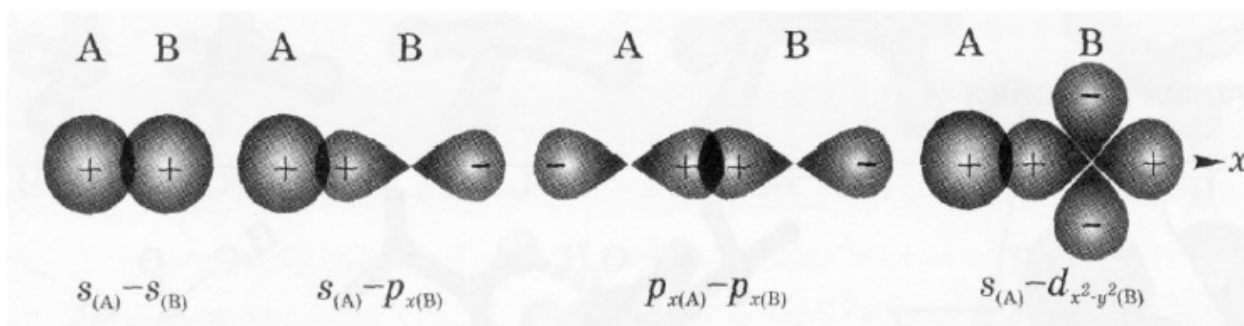
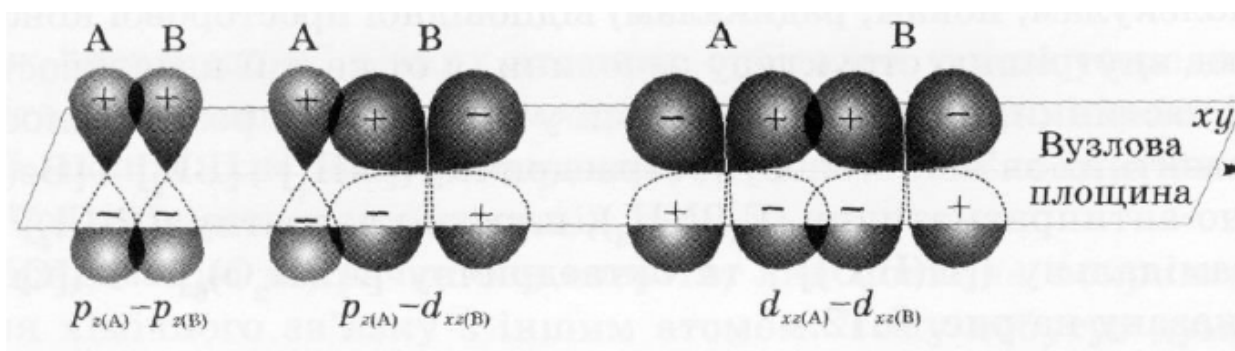


Рис. 3.2. Види  $\sigma_s$ -зв'язку

**$\pi$ -Зв'язок** виникає внаслідок перекривання хвильових функцій електронів одночасно у двох ділянках простору, які містяться за межами лінії, що сполучає центри взаємодіючих атомів.  $\pi$ -Зв'язки, як і p-орбіталі мають вузлову поверхню, яка проходить через вісь, що сполучає центри атомів, які взаємодіють.  $\pi$ -Зв'язки утворюються внаслідок перекривання p-p-, p-d та d-d-орбіталей (рис. 3.3).

Рис. 3.3. Види  $\pi$ -зв'язку

Спрямованість ковалентних зв'язків у просторі надає багатоатомним частинкам (молекулам, йонам, радикалам) відповідної просторової конфігурації. Це зумовлює внутрішню структуру речовини, а отже, і її властивості. Чим повніше перекриваються у просторі дві атомні орбіталі, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, тим міцнішим буде зв'язок.

У практиці зв'язок між атомами часто буває міцнішим, ніж за теоретичними обчисленнями. Це пояснюється тим, що атомна орбіталь набуває такої «форми», яка дає їй змогу повніше перекриватись з орбітальною сусіднього атома. Змінити свою «форму» атомна орбіталь може лише у разі її комбінування з іншими атомними орбітальми іншої симетрії цього ж атома.

Атомні орбіталі, які виникають внаслідок комбінування між собою різних атомних орбіталей одного атома і набувають проміжної «форми» стосовно вихідних орбіталей, називаються гібридними, а сама перебудова гібридизацією. Можливі гібридизації різних орбіталей (рис. 3.4).

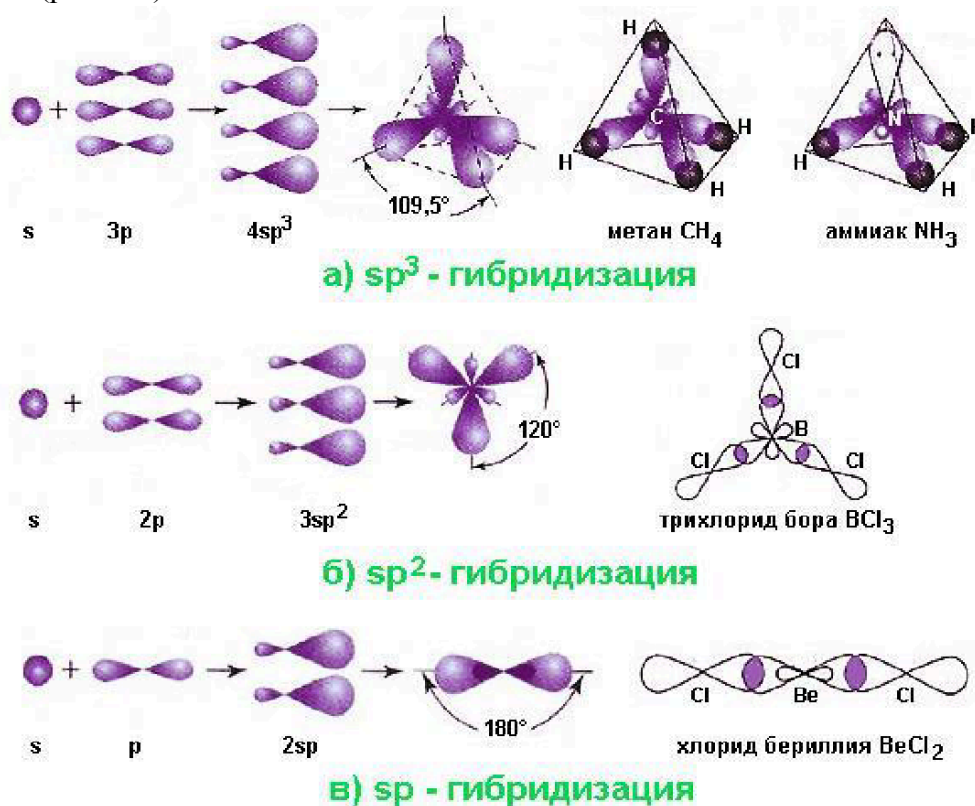


Рис. 3.4. Види гібридизації.

### Контрольні питання

1. Що таке ковалентний зв'язок?
2. Що таке гібридизація?
3. Які бувають ковалентні зв'язки?

### Лекція 4. Хімічна термодинаміка та термохімія

#### План

1. Основні поняття термодинаміки
2. Закони термодинаміки
3. Закони термохімії
4. Застосування законів термодинаміки та термохімії

#### 1. Основні поняття термодинаміки.

Хімічна термодинаміка – розділ хімії, що вивчає перехід енергії з однієї форми в іншу; енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні процеси; можливість і напрям перебігу процесів.

Основними поняттями хімічної термодинаміки є :

- система та її властивості;
- стан системи та її параметри;
- термодинамічний процес.

Термодинамічна система – це тіло або група тіл, які знаходяться між собою у взаємодії і умовно або фактично відділені від оточуючого середовища. Наприклад, колба з водним розчин солі, яка відокремлена від зовнішнього середовища (в даному разі повітря) стінками посудини; рідина і пара в ректифікаційній колоні; вода і шматочки льоду в посудині; стиснутий газ під поршнем.

Термодинамічні системи бувають трьох типів (рис. 4.1):

1. Ізольовані – не обмінюються з оточуючим середовищем ні речовиною, ні енергією і зберігають постійний об'єм. Наприклад, замкнутий посуд з теплоізованими стінками.

2. Закриті – обмінюються з оточуючим середовищем енергією, але не обмінюється речовиною. Наприклад, герметичний посуд.

3. Відкриті – обмінюються з оточуючим середовищем і енергією і речовиною. Наприклад, живі істоти, відкрита посудина з водою, іржаве залізо.



Рис. 4.1. Типи термодинамічних систем.

Термодинамічний стан системи (або просто стан) – це сукупність її фізичних і хімічних властивостей. Ці властивості називають параметрами стану системи або термодинамічними параметрами. Параметри стану, що піддаються безпосередньому визначенню (вимірюються відповідними приладами) прийнято вважати основними. До них відносять: температуру ( $T$  (К) чи  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ );  $T = 0$  К – абсолютний нуль), тиск ( $P$  (Па;  $\text{H}/\text{m}^2$ ; атм; мм.рт.ст)), густину ( $\rho$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ), мольний (питомий) об'єм ( $V$  ( $\text{м}^3$ ,  $\text{см}^3$ , л)), концентрацію ( $C$  (моль/л, моль/ $\text{м}^3$ , моль/кг)). Інші параметри (внутрішня енергія, ентальпія, ентропія й інші) визначаються лише як похідні виміряних (як функції основних), або на підставі положень, що називаються першим і другим началом термодинаміки. Наприклад: температура є мірою теплового руху частинок, що утворюють дану систему.

Термодинамічний процес – це процес, що характеризується зміною хоча б одного з параметрів системи. Різні способи зміни стану системи – це різні процеси. В хімії поняття «процес» відповідає сукупності змін у речовині, що відображає певний механізм її перетворення, а поняттю «зміна стану» – перетворення речовини. Розрізняють такі основні процеси:


- а) ізотермічний (при постійній температурі,  $T = \text{const}$ );
- б) ізобарний (при постійному тиску,  $P = \text{const}$ );
- в) ізохорний (при постійному об'ємі,  $V = \text{const}$ );
- г) адіабатичний (без обміну теплотою з навколишнім середовищем,  $Q = \text{const}$ ).

## 2. Закони термодинаміки

Перший закон термодинаміки

Цей закон формулюється так: енергія не зникає і не створюється знову, а лише переходить з однієї форми в іншу в строго еквівалентних кількостях. Цей закон встановлює зв'язок між кількістю теплоти, одержаної чи виділеної в процесі, кількістю виконаної або одержаної роботи і зміною внутрішньої енергії системи. Перший закон термодинаміки вказує на те, що підведена до системи теплота ( $Q$ ) витрачається на зміну її внутрішньої енергії ( $U$ ) і на виконання роботи ( $A$ ). Він діє для всіх макро- і мікросистем.

**Математичне формулювання першого закону термодинаміки:**

$$Q = \Delta U + A \text{ або } \Delta U = Q - A$$


$Q$  – форма обміну енергією між системою і навколишнім середовищем, пов'язана з хаотичним рухом частинок (Дж);

$A$  – форма обміну енергією між системою і навколишнім середовищем, що характеризується впорядкованим рухом частинок (Дж).

Внутрішня енергія ( $U$ ) – певний запас енергії системи. Вся внутрішня енергія складається із суми кінетичної та потенціальної (поверхневої, магнітної енергії руху молекул, атомів, ядер та електронів у молекулах та атомах, внутрішньоядерної енергії, міжатомної та міжмолекулярної взаємодії) енергії ( $\Delta U = U_{\text{кінцеве}} - U_{\text{початкове}}$ ).

### Рівняння першого закону термодинаміки при різних процесах

При зміні умов всі три величини системи можуть відповідно змінюватись. Наприклад, розглянемо систему – газ у циліндрі з рухомим поршнем.

При ізотермічному процесі передача теплоти від одного тіла до іншого відбувається при постійній температурі, тому  $\Delta U$  не змінюється ( $\Delta U = 0$ ). Процес розширення газу – все тепло перетворюється у роботу, робота по стисненню газу перетворюється у теплоту ( $U_2 = U_1$ ). Тоді рівняння першого закону матиме вигляд:  $Q_T = A$ , оскільки  $A = p \cdot \Delta V$ ;  $p = R \cdot T/V$ , то

$$Q_T = R \cdot T \cdot \ln(V_2/V_1) = R \cdot T \cdot \ln(p_1/p_2)$$

При ізохорному процесі об'єм системи сталий, а  $\Delta V=0$  і підігрів системи не спричиняє роботи ( $A=p \cdot \Delta V$ ), тобто  $A=0$ . Але при цьому збільшується тепловий рух молекул, тобто вся теплота надана системі витрачається на зміну її внутрішньої енергії і рівняння першого закону матиме вигляд:

$$Q_v = \Delta U$$

При адіабатичному процесі система не одержує і не віддає тепло ( $Q=0$ ), тоді рівняння першого закону матиме вигляд:  $0 = \Delta U + A$ , або

$$\Delta U = -A ; -\Delta U = A$$

Це означає, що система може виконати роботу за рахунок зменшення її внутрішньої енергії і, навпаки. Робота по переміщенню поршня буде виконуватись за рахунок загальної енергії системи: при розширенні газу буде охолодження системи, а при стисненні – нагрівання.

При ізобарному процесі тиск постійний ( $p=\text{const}$ ), тому  $A=p \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$ . Тоді рівняння першого закону матиме вигляд:

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T.$$

Оскільки  $\Delta U = U_2 - U_1$ ,  $\Delta V = V_2 - V_1$ , то отримаємо:

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Отже, теплова енергія перетворення системи при постійному тиску дорівнює зміні ентальпії і залежить лише від початкового та кінцевого станів:

$$Q_p = \Delta H$$

Ентальпія<sup>8</sup> – це функція стану в ізобарному процесі. Вона має важливе значення в хімії, оскільки передача тепла в хімічній реакції відбувається при постійному тиску (наприклад, реакція у відкритій посудині). Тому для хімічної реакції важливо знати  $\Delta H$ , а не  $\Delta U$ , оскільки  $\Delta U$  не враховує енергію, яка витрачається на зміну об'єму системи.

Другий закон термодинаміки

На відміну від першого не є абсолютним законом. Він носить статистичний характер. Другий закон термодинаміки був сформульований як постулат, що витікає з досвіду, нагромадженого людством. Цей закон має різні, але еквівалентні формулювання:

1) формулювання Р. Клаузіуса: енергія у вигляді теплоти, не може самочинно переходити від менш нагрітого до більш нагрітого тіла (перехід теплоти від гарячого тіла до холодного поки температури тіл не зрівняються – це самочинний фізичний процес);

2) формулювання В. Кельвіна і М. Планка: неможливо побудувати періодично діючу машину, єдиним наслідком дії якої було б здійснення механічної роботи за рахунок охолодження теплового джерела;

3) неможливий процес, єдиним наслідком якого є перетворення теплоти в роботу.

Згідно другого закону термодинаміки:  $Q = T \cdot \Delta S$

Згідно першого закону термодинаміки:  $A = Q - \Delta U$

Підставивши перше рівняння в друге отримаємо:

$$A = T \cdot \Delta S - \Delta U$$

За умови сталості об'єму та температури, знаходимо вираз для роботи, яка для оборотного процесу є максимальною:

$$A_{\max} = A_v = T \cdot (S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

$$A_{\max} = - [(U_2 - T \cdot S_2) - (U_1 - T \cdot S_1)]$$

Рівняння можна подати як роботу, яку виконує система у вигляді різниці двох функцій:

$$F = U - T \cdot S$$

$$A_{\max} = - (F_2 - F_1) = - \Delta F,$$

де  $F$  – функція стану системи, оскільки  $U$  і  $S$  – функції стану, екстенсивна властивість.  $F$  – це ізохорно-ізотермічний потенціал або енергія Гельмгольца. Розмірність Дж/моль (кДж/моль). Отже, максимальна робота ізохорного процесу дорівнює зменшенню ізохорно-ізотермічного потенціалу.

За умови сталості тиску та температури, робота буде меншою, ніж робота  $A_V$ , на величину, яка дорівнює механічній роботі розширення, тобто на  $p(V_2 - V_1)$ .

$$A_{\max} = A_p = A_V - p \cdot (V_2 - V_1) = F_1 - F_2 - p \cdot V_2 + p \cdot V_1 = (F_1 + p \cdot V_1) - (F_2 + p \cdot V_2)$$

За аналогією з рівняння

$$G = F + p \cdot V$$

$$A_{\max} = - (G_2 - G_1) = - \Delta G,$$

де  $G$  – функція стану системи, оскільки  $H$  і  $S$  – функції стану, екстенсивна властивість.  $G$  – це ізобарно-ізотермічний потенціал або енергія Гіббса<sup>10</sup>. Розмірність Дж/моль (кДж/моль). Отже, максимальна робота ізобарного процесу дорівнює зменшенню ізобарно-ізотермічного потенціалу.

З рівнянь отримаємо ще один вираз для ізобарного потенціалу:

$$G = F + p \cdot V = U - T \cdot S = (U + p \cdot V) - T \cdot S = H - T \cdot S$$

Рівняння і можна записати у такій формі:

$$U = F + T \cdot S \quad \text{або} \quad \Delta U = \Delta F + T \cdot \Delta S$$

$$H = G + T \cdot S \quad \text{або} \quad \Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

Хімічні процеси найчастіше відбуваються при постійному тиску, тому у розрахунках частіше використовують  $\Delta G$ . В системах, що знаходяться при сталих температурі і тиску, самочинно можуть протікати лише ті процеси, що супроводжуються зменшенням  $\Delta G$ , при цьому межею їх протікання, тобто умовою рівноваги, служить досягнення деякого мінімального для даних умов значення функції  $\Delta G$ , тобто виконується умова:  $\Delta G \leq 0$  ( $\Delta F \leq 0$ ). Знак рівності відповідає оборотним, а знак нерівності – необоротним процесам.

При низьких температурах (самовільно – екзотермічний)

$$\Delta H \gg T \Delta S, \quad \text{тому} \quad \Delta G \approx \Delta H$$

При високих температурах (самовільно – ендотермічний)

$$\Delta H \ll T \Delta S, \quad \text{тому} \quad \Delta G \approx - T \Delta S$$

$$\Delta G = \sum_{\Delta} G_{\text{прод.}} - \sum_{\Delta} G_{\text{реак.}}$$

### 3. Закони термохімії

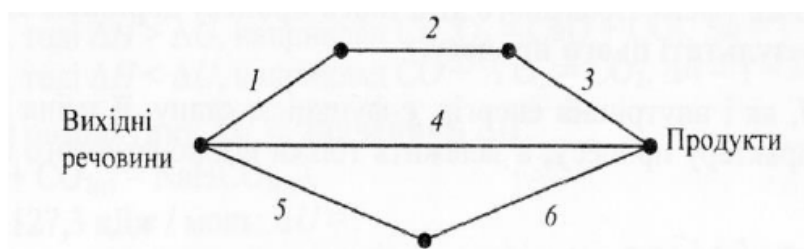
Розділ хімічної термодинаміки, який вивчає теплові ефекти хімічних процесів та фазових перетворень і встановлює закономірності в їх величинах, називається **термохімією**. Хімічні процеси, які супроводжуються виділенням теплоти, називаються **екзотермічними**, а поглинанням теплоти – **ендотермічними**. Максимальна кількість теплоти, яка виділяється або поглинається в необоротному процесі (при  $P = \text{const}$  або  $V = \text{const}$ ) називається **тепловим ефектом хімічної реакції**<sup>12</sup>.

#### Закони термохімії

**I. Закон Лавуазьє–Лапласа** (1780 р.). Тепловий ефект розкладання будь-якої хімічної сполуки дорівнює тепловому ефекту її утворення за абсолютною величиною і протилежний йому за знаком:

$$\Delta H_{\text{утв.}} = -\Delta H_{\text{розкл.}}$$

**II. Закон Гесса** (1840 р.). Тепловий ефект хімічних реакцій не залежить від шляху (механізму) її перебігу, а визначається тільки початковими та кінцевими станами системи. Цей закон можна проілюструвати так:



Згідно закону Гесса:  $\Delta H_4 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_5 + \Delta H_6$ .

### Наслідки із закону Гесса

1. Для органічних речовин тепловий ефект реакції дорівнює різниці між теплотами згорання речовин, що вступають в реакцію і теплотами згорання речовин, що утворюються в результаті реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів перед формулами цих речовин у рівнянні реакції:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum(n\Delta H^{\circ}_{зг. \text{ вих. реч.}}) - \sum(n\Delta H^{\circ}_{зг. \text{ прод.}})$$

2. Для неорганічних речовин тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів перед формулами цих речовин у рівнянні реакції:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum(n\Delta H^{\circ}_{\text{утвор., прод.}}) - \sum(n\Delta H^{\circ}_{\text{утвор., вих. реч.}})$$

3. Теплові ефекти прямої і зворотної реакції рівні за алгебраїчними величинами, але протилежні за знаком.

### 4. Застосування законів термодинаміки та термохімії.

Всім живим організмам для нормального функціонування потрібна енергія. Рослини і деякі бактерії використовують енергію Сонця за допомогою процесу фотосинтезу. Живі організми одержують енергію за рахунок окиснення продуктів харчування. Окиснення харчових продуктів в організмі відбувається через ряд проміжних стадій (ряд складних реакцій), однак кількість теплоти, що при цьому виділяється така сама, яку можна отримати при згорянні цих речовин в калориметрі. Таким чином, енергетичні процеси, які відбуваються в живих організмах підпорядковуються закону збереження енергії і хімічні перетворення харчових речовин в організмі, як і будь-які хімічні реакції поза організмом проходять згідно законів термохімії.

**Калорійність харчових продуктів** (або енергетична цінність харчових продуктів) – це кількість енергії, акумульована в жирах, білках та вуглеводах, що містяться у продуктах харчування. Цей показник для кожного продукту можна визначити експериментальним шляхом руйнування продуктів у спеціальних калориметричних бомбах (калориметрах), а також оцінити теоретично, використовуючи висновки із закону Гесса. Калорійність вимірюється в калоріях або джоулях (1 кал = 4,1868 Дж/кг). Споживча цінність вуглеводів – 19,8 кДж/г, білків – 16,8 кДж/г, жирів – 37,8 кДж/г. **Вуглеводи** повністю згорають в організмі людини, **жири** засвоюються тільки у вигляді емульсії і накопичуються, **білки** не повністю переробляються організмом і виводяться з нього у вигляді сполук сечовини.

На підставі даних про калорійність харчових продуктів складаються науково обґрунтовані норми потреб у харчових речовинах для окремих груп населення з урахуванням енергетичних витрат (рис. 5.2). При цьому враховують вік і стать людини, характер праці та побуту, кліматичні особливості тощо. Маючи дані калорійності (активності) харчових продуктів можна обґрунтовано скласти рецепти харчування людей, враховуючи що людина в стані спокою витрачає 6,3 кДж, а людина, яка фізично працює – приблизно 10–13 кДж.

Калорійність продуктів харчування (на 100 г у ккал)			
Продукти	Калорійність	Продукти	Калорійність
Огірки	15	Молоко (3,5% жирності)	66
Капуста	24	Сир твердий	306
Морква	41	Морозиво	226
Яблука	57	Курятина	124
Картопля	110	Свіжа риба	106
Рис	354	Сардельки	182
Цукор	380	Масло вершкове	732
Шоколад	531	Сало	895
Хліб	300	Олія	869
Кефір	130	Свинина	152

**Рис. 4.2.** Калорійність харчових продуктів.

Закони та методи термохімії застосовуються для вивчення теплових ефектів різних біохімічних реакцій, що відбуваються в організмі людини та живих істот. Термохімічний аналіз застосовують для дослідження стадій біологічного окиснення, м'язового скорочення та інших фізіологічних процесів у клітинах. Порівняння енергетики здорових і хворих клітин дозволяє вивчати різні патологічні явища, розробляти діагностику і методи лікування деяких захворювань на ранніх стадіях. Сьогодні досить глибоко вивчена енергетика процесу ожиріння. Наука, що займається вивченням трансформації енергії в живих системах називається **біоенергетика**.

#### Контрольні питання

1. Закони термодинаміки.
2. Закони термохімії.
3. Яке є застосування законів термодинаміки та термохімії?

### Лекція 5. Агрегатні стани речовини.

#### План

1. Твердий стан.
2. Рідина.
3. Аморфний стан.
4. Газоподібний стан.
5. Інші стани речовини.

#### 1. Твердий стан.

У звичайних умовах атоми, іони і молекули не існують індивідуально. Вони завжди є частинками більшого угруповання, яке практично бере участь у хімічних реакціях – агрегатного стану. В залежності від зовнішніх умов речовини можуть знаходитися у різних агрегатних станах – газ, рідина, тверде тіло. Агрегатний стан речовини обумовлений інтенсивністю міжмолекулярної, міжатомної, міжіонної взаємодії. Природа сил притягання частинок, які утворюють речовину, пов'язано з участю електронів. Перехід від одного агрегатного стану в інший не супроводжується зміною стехіометричного складу речовини, але обов'язково пов'язаний зі зміною їх структури.

Найбільш розповсюдженим у природі є кристалічний стан. Кристал – структура, яка складається з плоских граней, які сходяться у точках – вершинах, та прямолінійних



ребер. Існують поодинокі кристали – монокристали (рис. 5.1., а) (в природі, отримують штучно), але най- частіше зустрічаються полікристалічні утворення – велика кількість по-різному орієнтованих монокристалів неправильної форми, які зростаються в один (рис. 5.1., б).

Рис. 5.1., Купрум сульфат у кристалічному стані:  
а) монокристал; б) полікристал

Форму кристалів вивчає кристалографія. Симетрія зовнішньої форми відображає внутрішню структуру кристала. Частинки (атоми, молекули тощо) у кристалах не є повністю нерухомими: у вузлах кристалічної ґратки вони здійснюють теплові коливання. Кристалічні ґратки в залежності від природи структурних частинок можуть бути:

- 1) іонними – ґратка складається з іонів протилежного знаку (кристал NaCl);
- 2) молекулярними – вузли кристалічної ґратки утворені молекулами, які зв'язані за рахунок міжмолекулярної взаємодії (кристалічний йод);
- 3) атомними – вузли ґратки складається з атомів, що зв'язані ковалентним або металічним зв'язком. Атомно-ковалентну ґратку має алмаз, а атомно-металічну – метали та їх сплави.

У сполуках, які мають атомні групи F–H, O–H, N–H кристал утворюється за рахунок водневих зв'язків. Молекула води може утворювати чотири водневі зв'язки. Оскільки водневі зв'язки довші за ковалентні, структура льоду є доволі «пухкою». Тому густина льоду дуже невелика і менша за густина води.

Різниця у типі хімічного зв'язку кристалів обумовлює суттєві відмінності фізичних і хімічних властивостей речовин з іонною, атомно-ковалентною, атомно-металічною та молекулярною ґраткою. Наприклад, речовини з атомно-ковалентною ґраткою відрізняються великою твердістю, а з атомно-металічною – пластичністю. В залежності від зовнішніх умов одна і та сама тверда речовина може мати різні за симетрією та структурою кристали. Здатність твердої речовини існувати у вигляді двох або декількох кристалічних структур називається поліморфізмом. Різні кристалічні структурні форми речовини називаються поліморфними модифікаціями. Явище поліморфізму дуже розповсюджене. Майже всі речовини при певних умов можуть бути отримані у різних модифікаціях. Наприклад, модифікації сполук Карбону: алмаз (координаційна ґратка), графіт (шарова структура), карбін (ланцюгова структура). Поліморфні перетворення можуть супроводжуватись суттєвими змінами типу хімічного зв'язку. Алмаз має всі ковалентні зв'язки, графіт у середині шару – ковалентно-металічні, між шарами – молекулярні (рис. 5,2.). Внаслідок цього поліморфні модифікації відрізняються за фізичними властивостями. Графіт чорного кольору, непрозорий, м'який, проводить електричний струм. Алмаз – найтвердіша природна речовина, прозорий, електричний струм не проводить. Іноді поліморфні модифікації відрізняються за хімічними властивостями.

Поліморфні модифікації позначають грецькими літерами:  $\alpha$  – стійка при кімнатній температурі і нижче,  $\beta$  – стійка при високих температурах,  $\gamma$ ,  $\delta$  – при ще більших температурах. Перехід речовини з низькотемпературної модифікації у високотемпературну супроводжується поглинанням теплоти, а при зворотному – виділенням теплоти. Подібні теплові ефекти називаються теплотою поліморфного перетворення.

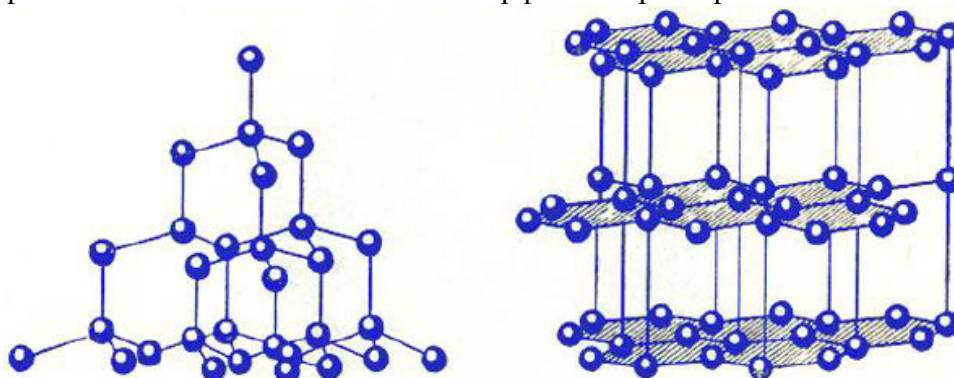
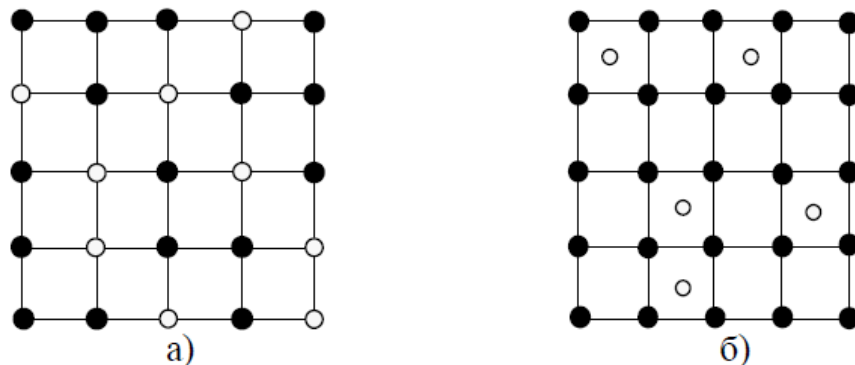


Рис. 5.2. Кристалічні ґратки алмазу (ліворуч) і графіту (праворуч)

Тверді розчини. Розчин – це однофазна система змінного складу, яка складається з двох або більше компонентів. Розчини – гомогенні (однорідні) системи, тобто кожен із компонентів розподілений в масі іншого у вигляді молекул, атомів або іонів. Компонент, агрегатний стан якого не змінюється при утворенні розчину, називається розчинником. Якщо розчин утворений речовинами, які мають однаковий агрегатний стан (газ-газ, рідина-рідина, тверде-тверде), то розчинником є та речовина, кількість якої є більшою. Розчини бувають газовими, рідинними або твердими. Як і в індивідуальних кристалічних речовинах, у твердих розчинах атоми, іони або молекули утримуються у кристалічній ґратці силами міжатомної, міжіонної або міжмолекулярної взаємодії. Але кристалічну ґратку твердого розчину утворюють частинки двох або більше речовин, які розташовані відносно один одного не впорядковано. Тобто, твердий розчин – це змішаний кристал. У залежності від способу розміщення частинок відрізняються тверді розчини заміщення і тверді розчини проникнення.

Тверді розчини заміщення (рис. 5.3, а) утворюються у тому випадку, коли кристалічні ґратки компонентів однотипні і їх частинки близькі за розмірами. Необхідною умовою утворення твердих розчинів є також і схожість у хімічних властивостях речовин (однаковий тип зв'язку). Наприклад, KCl і KBr, Ag і Au, Au і Pt, Si і Ge при сплавленні утворюють тверді розчини заміщення. Якщо розмір частинок одного із компонентів не більше  $2/3$  від розміру частинок іншого, то можливе утворення твердих розчинів проникнення (рис. 5.3, б) шляхом проникнення менших за розміром частинок у міжвузля кристалічної ґратки, що утворена більшими частинками. Наприклад, такі розчини утворюються при сумісній кристалізації заліза і вуглецю. Утворення твердих розчинів супроводжується енергетичним ефектом, зміною загального об'єму та зміною властивостей.

Рис. 5.3. Схема кристалічної ґратки твердих розчинів:  
а) заміщення і б) проникнення

## 2. Рідини.

Взаємодії між частинками речовини у рідкому стані достатньо сильні, щоб не дозволяти їм пересуватися, проте недостатні, щоб вони повністю не перемішувались один відносно одного. Подібно до твердої речовини рідина має певну структуру. Наприклад, вода схожа структурою на лід: є водневі зв'язки і для більшості молекул зберігається тетраедричне оточення. Проте, на відміну від льоду, у воді ця структура зберігається тільки у «ближньому порядку», відносно розміщення є неупорядкованим. Безперервне

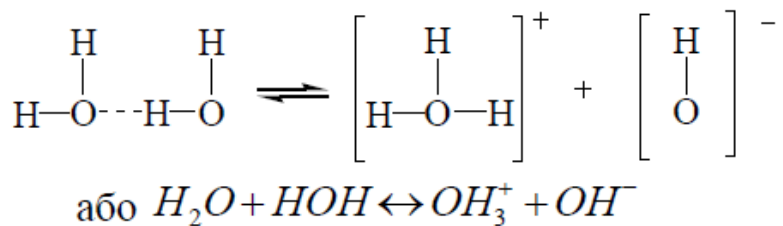
<i>Характеристики</i>	<i>Тверда речовина</i>	<i>Рідина</i>	<i>Газ</i>
рух частинок	мінімальний;	має;	інтенсивний;
структура	має (стійка);	має (нестійка);	відсутня;
об'єм	має;	має;	відсутня;

переміщення частинок обумовлює самодифузію рідини і її текучість. За будовою, структурою рідкий стан є проміжним між твердим і газоподібним:

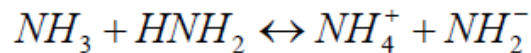
Крім того, внаслідок переміщення молекул частина водневих зв'язків розривається, склад структурних одиниць постійно змінюється. При температурі, близькій до температури затвердіння, упорядкованість внутрішньої структури стає більш чітко вираженою. А при наближенні до температури кипіння збільшується безлад у взаємному розташуванні частинок.

Багато неорганічних сполук (вода, аміак, солі, луги тощо) у рідкому стані розкладаються на іони. Цей процес називається іонізацією.

Наприклад, у воді сусідні молекули  $H_2O$  впливають одна на одну: тепловий рух молекул і атомів може послабити в одній з них зв'язок O–H і розірвати його. Розрив супроводжується переходом протону ( $H^+$ ) до сусідньої молекули за рахунок перетворення водневого зв'язку у ковалентний за донорно-акцепторним механізмом:



Внаслідок іонізації молекул води виникають гідратовані (оточені молекулами води) іони  $OH_3^+$  і  $OH^-$ . При їх зіткненні знову утворюються дві молекули води – процес молізації. Тобто, процес іонізації є зворотнім. Процеси іонізації і молізації протікають безперервно. Внаслідок міцності зв'язку O–H ступінь іонізації є незначним. Подібні процеси відбуваються і в інших рідинах, наприклад:



У загальному випадку реакції передачі протону ( $H^+$ ) від однієї молекули до іншої називаються протолітичними.

### 3. Аморфний стан.

Рентгеноструктурні дослідження показують, що аморфний стан подібний до рідкого, тобто характеризується неповною впорядкованістю взаємного розташування частинок. На рис. 5,4, б наведена структура склоподібного силіцій(IV) оксиду. Як видно, впорядковане взаємне розташування структурних одиниць, характерне для кристалічного  $SiO_2$  (рис. 5,4, а), у склоподібного  $SiO_2$  строго не витримується. Внаслідок цього зв'язки між структурними одиницями нерівноцінні. Тому у аморфних тіл немає певної температури плавлення – в процесі нагрівання вони поступово розм'якшуються і плавляться. Температурний інтервал цих процесів для силікатного скла, наприклад, становить  $200^\circ$ .

У кристалічних тілах при температурі плавлення відбувається такий перехід, при якому дальній порядок зникає і залишається лише ближній порядок. В аморфних тілах характер розташування атомів при нагріванні практично не змінюється. Змінюється лише рухливість атомів – збільшуються їх коливання. Спочатку дуже небагато, а потім велике число атомів набувають можливості міняти сусідів. Нарешті, число цих змін в одиницю часу стає таким же великим, як і в рідині.

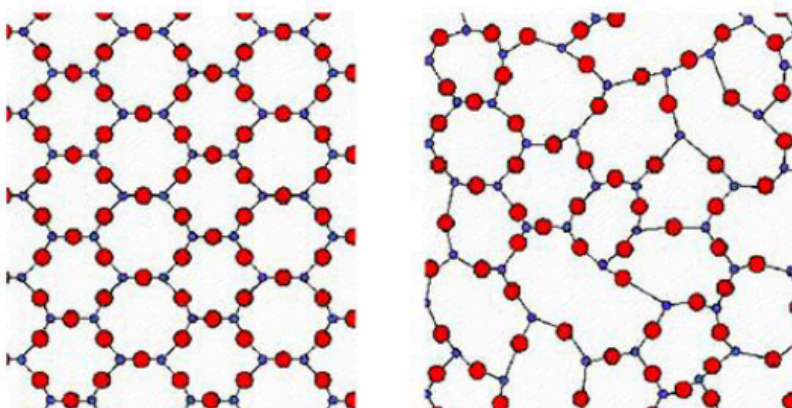


Рис. 5,4. Кристалічні ґратки SiO<sub>2</sub>  
а) кристалічний; б) склоподібний стан

У склоподібному стані можна отримувати і метали. Для цього метал розплавляють і потім за дуже короткий час охолоджують. Внаслідок швидкого охолодження в металі не виникає правильної кристалічної структури; він стає склоподібним. Металоскла відрізняються високою твердістю, зносо- і корозійною стійкістю.

#### 4. Газоподібний стан.

Характерна особливість газового стану полягає в тому, що молекули (атоми) газу не утримуються разом, а вільно рухаються в об'ємі, що значно перевищує об'єм самих частинок. Сили міжмолекулярної взаємодії проявляються, коли молекули підходять один до одного на досить близьку відстань. Слабка міжмолекулярна взаємодія обумовлює малу густину газів та їх основні характерні властивості – прагнення до безмежного розширення і здатність чинити тиск на стінки посуду, що перешкоджають цьому прагненню.

Стан газу характеризується його температурою, тиском і об'ємом. Газ вважається за нормальних умов, якщо його температура  $0^{\circ}\text{C}$  (273,15 K), тиск  $1,01325 \cdot 10^5$  Па.

Внаслідок слабкої міжмолекулярної взаємодії при малих тисках і високих температурах усі типові гази поведуться приблизно однаково. Але вже при звичайних температурах і тиску починають проявлятися індивідуальності газів. Істотні відмінності, пов'язані з природою складових частинок газу, особливо сильно проявляються при великих тисках і низьких температурах, тобто в тих умовах, в яких гази практично використовуються в техніці. Підвищення зовнішнього тиску і зниження температури зближує частинки газу, тому міжмолекулярна взаємодія починає проявлятися більшою мірою.

Газові розчини. Як і в індивідуальних речовинах в газовому стані, так і в газовому розчині має місце слабка взаємодія між молекулами речовин, що змішуються. В обох випадках для систем характерний хаотичний рух молекул і відсутність певної структури. Тому газовий розчин при звичайних тисках слід розглядати як фізичну суміш, в якій кожен компонент проявляє притаманні їй індивідуальні фізичні та хімічні властивості.

Прикладом газової суміші є повітря, яке складається з розчинених один в одному (об'ємні частки, %) азоту (78), кисню (21), благородних газів (близько 1), вуглекислого газу, пари води і деяких домішок.

Загальний тиск, який чиниться газовою сумішшю, є сума тисків (парціальних), що надаються його складовими частинами. Наприклад, із загального тиску повітря  $1,01325 \times 10^5$  Па на частку азоту (78%) припадає  $101325 \times 78/100 = 0,79034 \times 10^5$  Па, на частку кисню –  $101325 \times 21/100 = 0,21278 \times 10^5$  Па.

Плазма. Істотних змін зазнає речовина при нагріванні до температур порядку тисяч і мільйонів градусів. У цих умовах вона переходить в іонізований газ – плазму. У загальному випадку плазма – це суміш атомів, електронів, позитивних іонів і навіть атомних ядер, що безперервно рухаються. Плазма з температурою близько 10-100 тисяч градусів називається «холодною», з температурою близько мільйона градусів – «гарячою». В останньому випадку нейтральні атоми в плазмі існувати не можуть, і вона складається із

суміші електронів, іонів і атомних ядер. Плазма в цілому електронейтральна, але володіє електронною та іонною провідністю.

У земних умовах плазмовий стан реалізується в блискавках і північному сяйві, електричній дузі, речовині неонових і аргонових ламп, що світиться, полум'я пальника та ін. У стані плазми знаходиться основна маса космічної речовини – зірки, туманності, міжзоряна речовина та ін. Колосальним згустком плазми є Сонце. У масштабах Всесвіту тверді холодні тіла, подібні до нашої Землі, – це лише рідкісний виняток. Плазма є найбільш поширеним у Всесвіті станом речовини.

### 5. Інші стани речовини.

Істотних змін речовина зазнає при високих зовнішніх тисках. Так, при тиску порядку  $10^9$ - $10^{10}$  Па зменшуються відстані між атомами в кристалічній ґратці, руйнуються хімічні зв'язки. При цьому створюються умови для виникнення нових зв'язків, що відповідають більш щільній кристалічній структурі речовини. Широко відомими прикладами подібного роду поліморфних перетворень при надвисокому тиску є перехід графіту в алмаз, бор нітриду в боразон, кварцу в іншу модифікацію (стишовит) з щільністю на 60% більшою, ніж у природного кварцу, та ін. У даний час можливість таких поліморфних перетворень широко використовується в техніці для одержання синтетичних твердих і надтвердих речовин.

При високих і надвисоких тисках змінюються фізичні властивості речовин. Так, у деяких випадках речовини, які при звичайних тисках є ізоляторами (наприклад, сірка), при надвисокому тиску стають напівпровідниками. Напівпровідники ж при  $(2-5) \times 10^{10}$  Па можуть переходити в металевий стан. Подібні переходи вивчені у теллура, йоду, фосфору, ряду інших сполук. Розрахунки показують, що подальше підвищення тиску металізує всі речовини. Цікаві перетворення зазнає іттербій Yb. При тискові до  $2 \times 10^9$  Па іттербій – метал, при  $(2-4) \times 10^9$  Па – напівпровідник, вище  $4 \times 10^9$  Па – знову метал.

Вище вказаними прикладами, звичайно, не вичерпуються стани в яких може перебувати речовина. Форми організації речовини невичерпні.

#### Контрольні питання

1. Які основні агрегатні стани речовини? Чим вони обумовлені?
2. Твердий стан речовини. Що таке «кристали»? Поясніть різницю між моно- і полікристалами.
3. Класифікація кристалічних ґраток. Як впливає водневий зв'язок на структуру і властивості речовини?
4. Поясніть явище поліморфізму на прикладі сполук карбону. Що таке «поліморфні модифікації» і «теплота поліморфного перетворення»?
5. Тверді розчини, їх типи.
6. Тверді розчини заміщення.
7. Тверді розчини проникнення.
8. Рідкий стан речовини.
9. Поясніть процес іонізації на прикладі молекул води. Які реакції називаються «протолітичними»?
10. Аморфний стан речовини.
11. Газоподібний стан речовини. Газові розчини.
12. Який стан речовини називається «плазмою»? Наведіть приклади речовин у плазмовому стані.

## Лекція 6. Дисоціація води.

### План

1. Дисоціація води. Водневий показник.
2. Гідроліз солей.

#### 1. Дисоціація води. Водневий показник.

Вода – дуже слабкий електроліт, який частково дисоціює на гідроксид-іони (OH<sup>-</sup>) та іони Гідрогену (H<sup>+</sup>): H<sub>2</sub>O ↔ H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>. Вираз для константа дисоціації води буде мати такий вигляд:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Оскільки дисоційованих молекул води дуже мало, порівняно із загальною кількістю молекул води, то ними можна знехтувати. Тому концентрацію недисоційованих молекул води можна вважати сталою величиною, яку можна обчислити так: C(H<sub>2</sub>O) = 1000 г/л / 18 г/моль = 55,56 моль/л. Тоді

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

У воді добуток концентрації водневих і гідроксильних іонів за даної температури є величиною сталою і називається іонним добутком води. При температурі 22 °C  $I_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ .

З підвищенням температури значення іонного добутку води збільшується, оскільки зростає ступінь дисоціації води. У чистій воді концентрація іонів Гідрогену дорівнює концентрації гідроксид-іонів:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л (нейтральне середовище). Проте зручніше користуватись не справжнім значенням концентрації іонів Гідрогену, а від'ємним десятковим логарифмом, який називається водневим показником:  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ . Відповідно, в нейтральному середовищі  $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$ , в кислому – менше 7 (6, 5, 4 і т.д.), а в лужному – більше 7 (8, 9, 10 і т.д.). Практично pH розчинів визначають за індикаторами.

### Розрахунок pH сильних і слабких електролітів

Умова задачі	Розрахунок [H <sup>+</sup> ]	Розрахунок pH	Характеристика середовища
C <sub>M</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=0,02 моль/л a=95% pH=?	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ↔ 2H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (сильний електроліт) [H <sup>+</sup> ]=C <sub>M</sub> a n [H <sup>+</sup> ]=0,02*0,95*2=3,8*10 <sup>-2</sup> моль/л	pH=-lg[H <sup>+</sup> ] pH=-lg3,8 *10 <sup>-2</sup> =2-lg 3,8 = 2-0,58 = 1,42	pH=1,42 кисле
C <sub>M</sub> (KOH)=0,005 моль/л a=100% pH=?	KOH ↔ K <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> (сильний електроліт) [OH <sup>-</sup> ]=5*10 <sup>-3</sup> *1*1=5*10 <sup>-3</sup> моль/л [H <sup>+</sup> ]=K <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /C <sub>OH<sup>-</sup></sub> =1*10 <sup>-14</sup> /5 * 10 <sup>-3</sup> =2*10 <sup>-12</sup> моль/л	pH=-lg2*10 <sup>-12</sup> =12-lg2=12 - 0,3=11,7	pH=11,7 лужне
C <sub>M</sub> (HCl)=0,5% p≈1г/мл; a=1 [H <sup>+</sup> ]-? pH=?	HCl ↔ H <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> (сильний електроліт) C <sub>M</sub> = $\frac{C_{\text{мр}}}{M(\text{HCl})} = \frac{10 \cdot 0,5 \cdot 1}{36,5} = 0,14 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)$ [H <sup>+</sup> ]=C <sub>M</sub> , бо a=n=1	pH=-lg0,14* 10 <sup>-1</sup> =1-lg1,4= 1-0,15=0,85	pH=0,85 сильно кисле
C <sub>M</sub> (HNO <sub>2</sub> )=0,65 моль/л K=4*10 <sup>-4</sup> pH=?	HNO <sub>2</sub> ↔ H <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (слабкий електроліт) [H <sup>+</sup> ]= $\sqrt{K * C_{\text{м}}}$ = $\sqrt{4 * 10^{-4} + 0,65}$ = $\sqrt{2,4 * 10^{-4}} = 1,55 * 10^{-2}$ моль/л	pH=-lg1,55* 10 <sup>-2</sup> =2-lg1,55 =2-0,19=1,81	pH=1,8 кисле

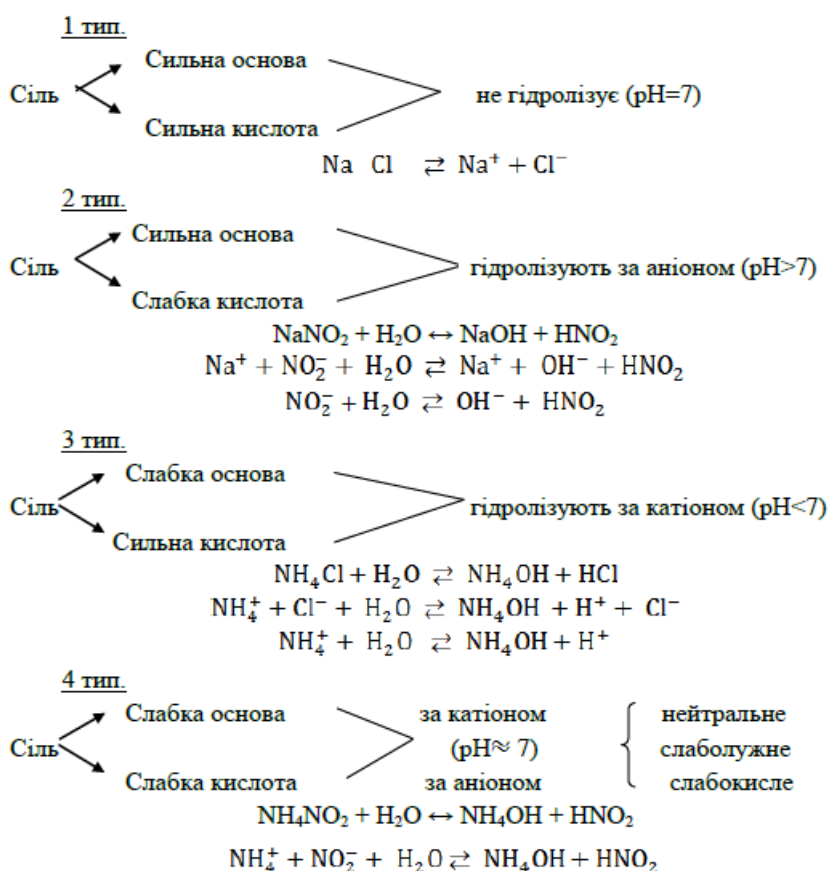
2.  
солей.

Гідроліз

Взаємодія речовин з водою, яка приводить до сполучення складових частин речовини з складовими частинами води називається гідролізом. Гідролізувати можуть

хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводи, білки, етери, жири тощо. В неорганічній хімії найчастіше зустрічається гідроліз солей. Гідроліз солей – це реакції взаємодії іонів солі з молекулами води. Однак, не всі солі піддаються гідролізу. Наприклад, солі утворені сильними кислотами та сильними основами, під час розчинення у воді не гідролізують. Вони розпадаються на катіони сильної основи та аніони сильної кислоти. Під час розчинення таких солей у воді рН розчину не змінюється і реакція середовища залишається нейтральною.

Кількісно гідроліз оцінюють за ступенем та константою гідролізу.



### Контрольні питання

1. В чому заключається дисоціація води?
2. Що таке гідроліз солей?

## Лекція 7. Окисно-відновні процеси.

### План

1. Ступінь окиснення.
2. Окисники і відновники.
3. Редокс-реакції.

#### 1. Ступінь окиснення.

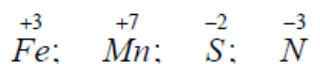
Процеси, які відбуваються зі зміною ступенів окиснення елементів, мають назву окисно-відновних. Ступінь окиснення – одне з найважливіших понять загальної хімії, яке характеризує стан атома у сполуці.

Ступінь окиснення – це умовний заряд, який мав би атом, коли б електрони всіх його зв'язків з іншими атомами були б повністю зміщені до більш електронегативного атома. Тобто, під ступенем окиснення розуміють умовний електричний заряд атома, обчислений, виходячи з припущення, що дана сполука складається з іонів.

Залежно від співвідношення величин електронегативностей атоми можуть мати позитивний, негативний або нульовий ступені окиснення.

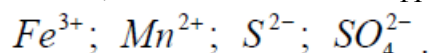
Позитивний ступінь окиснення визначається як кількість електронів, зміщених від даного атома. Негативний ступінь окиснення дорівнює кількості зміщених електронів до даного атома.

Ступені окиснення елементів у формулах сполук позначаються арабськими цифрами із знаками «+» або «-» перед цифрою, які розміщують верхнім індексом над символом елемента, наприклад:



Крім того, ступені окиснення позначають римськими цифрами у дужках і ставлять їх після символів або назв елементів (Co(III), Mn(II), C(IV)). Ця форма позначення використовується при складанні назв сполук або в тексті: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – кобальт(III) нітрат, MnSO<sub>4</sub> – манган(II) сульфат, CO<sub>2</sub> – карбон(IV) оксид.

Слід пам'ятати, що на відміну від ступеня окиснення, заряд іонів позначається арабською цифрою із знаком «+» чи «-», який стоїть після цифри:



В загальному випадку величину та знак ступеня окиснення атомів визначають, порівнюючи електронегативності елементів, які входять до складу сполуки. Найбільш електронегативний атом має негативний ступінь окиснення, а атом з меншою електронегативністю – позитивний ступінь окиснення.

Величину та знак ступеня окиснення елемента в сполуці визначають, виходячи з таких положень:

1) у нейтральній молекулі (чи кристалі) алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює нулю, наприклад:



У складних іонах сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює заряду іона, наприклад:



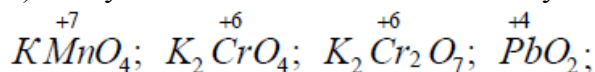
2) ступінь окиснення Оксигену у сполуках дорівнює -2 крім

пероксидів  $\text{H}_2\bar{\text{O}}_2$ ,  $\text{Na}_2\bar{\text{O}}_2$  надпероксидів  $\text{K}\text{O}_2^{-\frac{1}{2}}$  озонідів  $\text{KO}_3^{\frac{1}{3}}$  фторидів  
оксигену

- ${}^{+2} \overset{-}{O} F_2; {}^{+} \overset{-}{O}_2 \overset{-}{F}_2$  В останніх сполуках Оксиген має позитивний ступінь окиснення;
- 3) Гідроген в усіх сполуках з неметалами має ступінь окиснення +1. Проте у гідридах металів  ${}^{+} \overset{-}{K} \overset{-}{H}; {}^{+2} \overset{-}{Ca} \overset{-}{H}_2$  ступінь окиснення Гідрогену становить -1;
- 4) Флуор як найбільш електронегативний елемент в усіх сполуках має ступінь окиснення -1;
- 5) інші галогени в усіх сполуках з металами і неметалами мають ступінь окиснення -1:  ${}^{+} \overset{-}{Na} I; {}^{+3} \overset{-}{Fe} \overset{-}{Br}_3; {}^{+5} \overset{-}{Sb} \overset{-}{Cl}_5; {}^{+} \overset{-}{H} Cl; {}^{+4} \overset{-}{C} \overset{-}{Br}_4; {}^{+5} \overset{-}{P} \overset{-}{Cl}_5$  (за виключенням сполук з Оксигеном, в яких вони виявляють позитивні ступені окиснення +1, +3, +5, +7, а також +4 та +6, наприклад,  ${}^{+} \overset{-}{H} ClO; {}^{+3} \overset{-}{H} \overset{-}{Br} O_2; {}^{+5} \overset{-}{H} I O_3$  та інтергалогенідів  ${}^{+} \overset{-}{Cl} F; {}^{+3} \overset{-}{Br} F_3; {}^{+3} \overset{-}{I} Cl_3$ );
- 6) метали в сполуках завжди мають позитивний ступінь окиснення: ступінь окиснення лужних металів в усіх сполуках дорівнює +1, лужноземельних, берилію та магнію - +2, алюмінію - +3;
- 7) ступені окиснення атомів простих речовин дорівнюють нулю ( ${}^0 H_2; {}^0 O_2; {}^0 Cl_2; {}^0 P_4; {}^0 S_8; {}^0 Cu; {}^0 Ni$  оскільки величини їх електронегативностей однакові;
- 8) ступені окиснення простих (одноатомних) іонів дорівнюють їх зарядам, наприклад, ступінь окиснення Феруму в катіоні  $Fe^{3+}$  становить +3, а ступінь окиснення Хлору в аніоні  $Cl^{-}$  становить -1;
- 9) ступінь окиснення може набувати не лише цілих, але й дробових значень, наприклад,  ${}^{+} K O_3^{-\frac{1}{3}}$  або  $Fe_3^{+\frac{8}{3}} O_4^{-2}$
- 10) багато елементів мають змінний ступінь окиснення. Наприклад, Нітроген в сполуках може мати ступінь окиснення від -3 до +5:
- ${}^{-3} \overset{+}{N} H_3; {}^0 N_2; {}^{+} \overset{-2}{N}_2 \overset{-}{O}; {}^{+3} \overset{-2}{N}_2 \overset{-}{O}_3; {}^{+4} \overset{-2}{N} O_2; {}^{+5} \overset{-2}{N}_2 \overset{-}{O}_5;$
- 11) максимальний позитивний ступінь окиснення (тобто, максимальна кількість валентних електронів, які може віддати атом) називається вищим ступенем окиснення. Як правило, він дорівнює номеру групи періодичної системи, в якій знаходиться елемент. Наприклад, Манган знаходиться у VII групі, отже, його вищий ступінь окиснення дорівнює +7, а Станум - у IV, отже, його вищий ступінь окиснення дорівнює +4. Звичайно є виключення з цього правила, наприклад, вищий ступінь окиснення d-металів VIII групи не співпадає з номером групи, для d-металів I групи вищий ступінь окиснення дорівнює +3, вищий ступінь окиснення Оксигену становить +2, а Флуор як найсильніший окисник взагалі не має позитивних ступенів окиснення;
- 12) максимальний негативний ступінь окиснення (тобто, максимальна кількість електронів, яку може прийняти атом) називається нижчим ступенем окиснення. Він дорівнює кількості електронів, якої не вистачає атому до завершення зовнішнього електронного рівня (8 відняти № групи). Наприклад, Нітроген знаходиться у V групі, на зовнішньому електронному рівні містяться 5 електронів, до завершення зовнішнього рівня не вистачає (8 - 5 = 3) три електрони, отже максимальна кількість електронів, яку може прийняти атом Нітрогену дорівнює трьом, тому нижчий ступінь окиснення Нітрогену становить -3;
- 13) якщо відомий ступінь окиснення одних елементів, можна визначити ступінь окиснення інших елементів у сполуці. Наприклад, визначимо ступінь окиснення Нітрогену в нітратній та нітритній кислотах. У цих сполуках ступінь окиснення Гідрогену дорівнює +1, Оксигену -2, а ступінь окиснення Нітрогену позначимо через x і визначимо з рівнянь:
- у  $HNO_3$ :  $+1 + x + (-2) \cdot 3 = 0$ , звідки  $x + 5$ ;
- у  $HNO_2$ :  $+1 + x + (-2) \cdot 2 = 0$ , звідки  $x + 3$ .



- 2) вільні галогени  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ;  
 3) сполуки деяких металів з вищими ступеннями окиснення:



4) нітратна  $HNO_3$  концентрована сульфатна  $H_2SO_4$  кислоти, царська горілка – суміш концентрованої нітратної та хлоридної кислот;

5) сполуки галогенів з позитивними ступеннями окиснення: кислоти  $HClO$ ;  $HClO_2$ ;  $HClO_3$ ;  $HClO_4$  та їх солі;

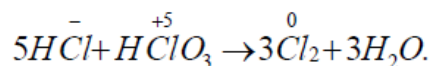
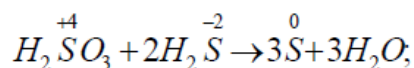
6) іони перехідних металів, які знаходяться у вищому ступені окиснення:  $Au^{+3}$ ;  $Fe^{+3}$ ;  $Cu^{+2}$  тощо;

7) анодні процеси при електролізі.

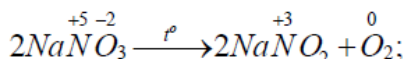
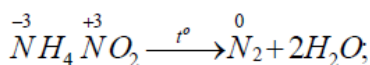
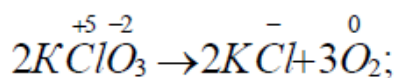
### 3. Редокс-реакції.

Розрізняють такі типи окисно-відновних реакцій:

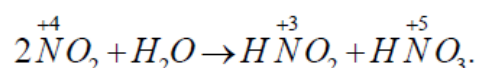
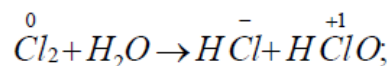
1) міжмолекулярні – окисник і відновник є елементами молекул різних речовин:



2) внутрішньомолекулярні – окисник і відновник є елементами однієї молекули:



3) диспропорціонування (самоокиснення-самовідновлення) – один і той же елемент виступає як окисник і як відновник:

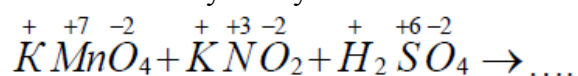


Складання рівнянь окисно-відновних реакцій ґрунтується на умові, що кількість електронів, які приймають участь у процесі відновлення (які віддає відновник), дорівнює кількості електронів, які приймають участь у процесі окиснення (які приймає окисник). Отже, окрім молекулярного балансу атомів окремих елементів в правій та лівій частинах рівняння необхідно ще зберігати баланс електронів між електроноактивними частинками.

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій застосовують два методи: метод електронного балансу та іонно-електронний метод (метод напівреакцій).

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій методом електронного балансу дотримуються певної послідовності:

1) записують у молекулярній формі реагуючі речовини, визначають ступені окиснення елементів у сполуках:

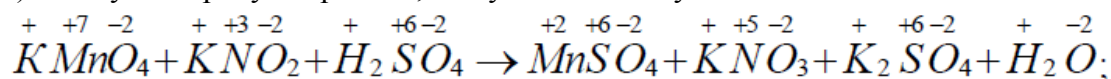


2) визначають, яка сполука виступатиме в реакції як окисник, а яка як відновник:  $KMnO_4$  містить Манган у вищому ступені окиснення +7, і тому він може бути тільки

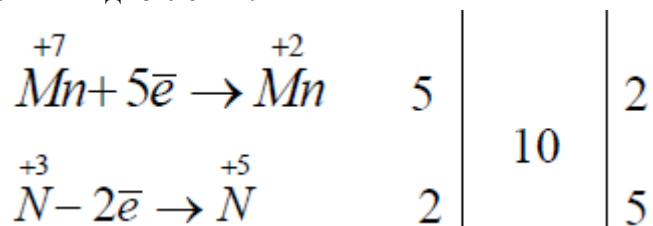
окисником і в кислому середовищі, може відновлюватися до  $Mn^{+2}$ , утворюючи

$MnSO_4$ ;  $KNO_2$ , в якому Нітроген знаходиться у проміжному ступені окиснення +3 в даному випадку виступає як відновник, і може окиснюватися тільки до  $KNO_3$ .

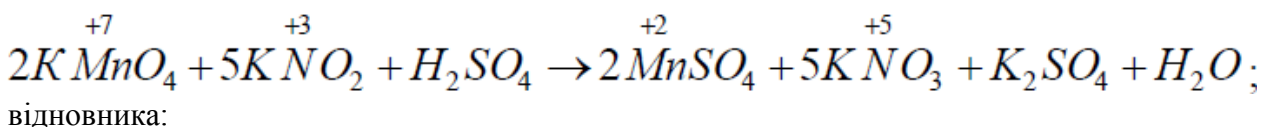
3) записують продукти реакції, вказують в них ступені окиснення елементів:



4) визначають кількість електронів, які віддає відновник  $KNO_2$ , і кількість електронів, які приймає окисник  $KMnO_4$ . Урівнюють кількість електронів в процесах окиснення і відновлення:



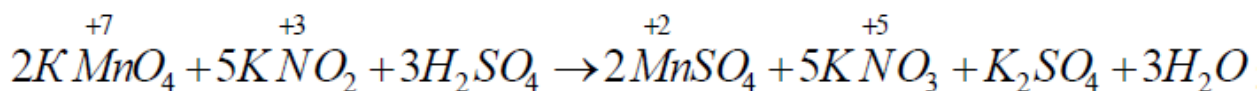
5) у рівнянні реакції спочатку розставляють коефіцієнти біля окисника і



6) після цього розставляють коефіцієнти біля інших речовин, що беруть участь у реакції. Причому спочатку знаходять коефіцієнти для всіх катіонів (крім Гідрогену), а потім – для всіх аніонів. Останніми розставляють атоми Гідрогену:

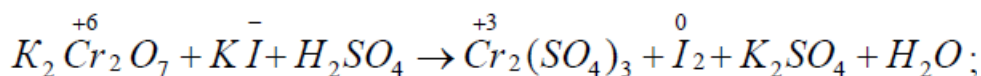
7) баланс атомів Оксигену використовують для перевірки правильності розставлених коефіцієнтів ( $30 = 30$ ).

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій іонно-електронним методом

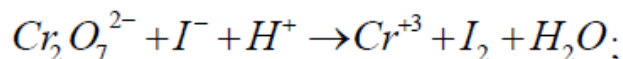


(методом напівреакцій) окремо розглядають процес окиснення та процес відновлення (у вигляді напівреакцій):

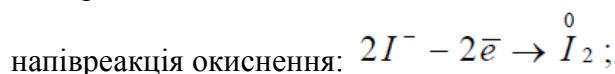
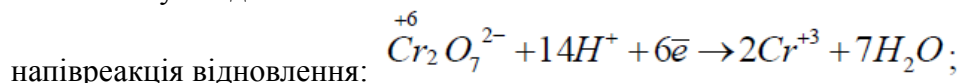
1) записують рівняння у молекулярному вигляді, проставляють ступені окиснення і визначають окисник і відновник:



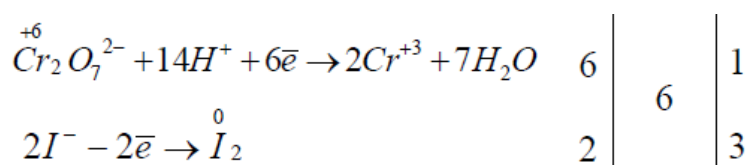
2) записують іонну схему реакції:



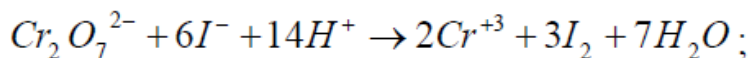
3) складають напівреакції окиснення та відновлення, щоб кількість атомів у лівій та правій частинах були однакові:



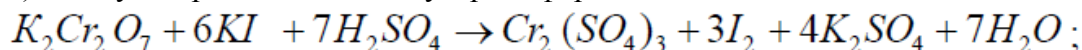
4) просумовують обидві напівреакції, урівнюючи кількість відданих та приєднаних електронів:



5) коефіцієнти переносять у повне іонне рівняння:



6) записують рівняння в молекулярній формі:



7) баланс атомів Оксигену використовують для перевірки правильності розставлених коефіцієнтів ( $35 = 35$ ).

Хімічним еквівалентом окисника (відновника) називають таку його кількість, яка приєднує (віддає) 1 моль електронів в даній окисно-відновній реакції:

$$E_{\text{ок.}} = \frac{M_{\text{ок.}}}{n} \quad \text{або} \quad E_{\text{від.}} = \frac{M_{\text{від.}}}{n},$$

де  $E_{\text{ок.}}$ ,  $E_{\text{від.}}$  хімічний еквівалент окисника та відновника відповідно;  
 $M_{\text{ок.}}$ ,  $M_{\text{від.}}$  молярна маса окисника та відновника відповідно;  $n$  - кількість електронів приєднаних (відданих) 1 молекулою окисника (відновника).

Хімічний еквівалент окисника (відновника) не є величиною сталою і залежить від даної реакції. Так, наприклад,  $\text{KMnO}_4$  в різних середовищах виявляє різну окисну здатність:

1) у кислому середовищі  $\overset{+7}{\text{Mn}}\text{O}_4^-$  відновлюється до  $\overset{+2}{\text{Mn}}$  тобто приймає 5 електронів. Отже в цьому випадку еквівалент  $\text{KMnO}_4$  буде дорівнювати:

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31,6;$$

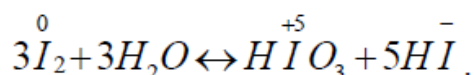
2) у нейтральному середовищі  $\overset{+7}{\text{Mn}}\text{O}_4^-$  відновлюється до  $\overset{+4}{\text{Mn}}\text{O}_2$  тобто приймає 3 електрона. Отже в цьому випадку еквівалент  $\text{KMnO}_4$  буде дорівнювати:

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{3} = \frac{158}{3} = 52,7;$$

3) у лужному середовищі  $\overset{+7}{\text{Mn}}\text{O}_4^-$  відновлюється до  $\overset{+6}{\text{Mn}}\text{O}_4^{2-}$ , тобто приймає 1 електрон. Отже в цьому випадку еквівалент  $\text{KMnO}_4$  буде дорівнювати:

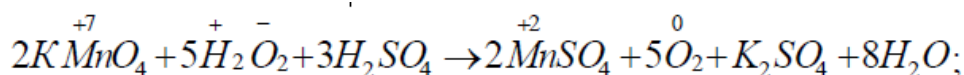
$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{1} = \frac{158}{1} = 158.$$

Треба звернути увагу на те, що перебіг редокс-реакцій залежить від середовища (як у наведеному вище прикладі з  $\text{KMnO}_4$ ). Іноді зміна середовища може змінити напрямок реакції на зворотний:

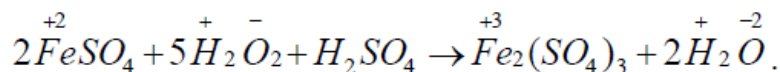


У кислому середовищі ця реакція відбувається у прямому напрямку, а в лужному – у зворотному.

Перебіг окисно-відновних реакцій для сполук, які мають атоми в проміжних ступенях окиснення залежить також від партнера, тобто сили окисника (відновника). Так,  $H_2O_2$  в реакції з більш сильним окисником  $KMnO_4$  виступає в якості відновника:



а в реакції з більш сильним відновником  $FeSO_4$  – в якості окисника:



На напрямок перебігу і швидкість процесів окиснення-відновлення може також впливати температура, концентрація, наявність і природа каталізатора.

#### Питання для самоконтролю

1. Що таке «ступінь окиснення»? Яким він буває? Як його визначають? Вищий і нижчий ступені окиснення.
2. Які процеси називають окисно-відновними? Що таке «окиснення», «відновлення»? Які речовини називаються «окисниками» і «відновниками»?
3. Перелічіть основні окисники і відновники.
4. Які бувають типи окисно-відновних реакцій? Наведіть приклади.
5. Складання окисно-відновних рівнянь методом електронного балансу.
6. Поясніть іонно-електронний метод складання окисно-відновних рівнянь на конкретному прикладі.
7. Хімічний еквівалент окисника і відновника, його розрахунки?
8. Від чого залежить перебіг окисно-відновних реакцій?

### Лекція 8. Основи електрохімічних процесів.

#### План

1. Вступ.
2. Процеси на електроді.
3. Гальванічний елемент.
4. Електроліз: загальні закономірності

1. Вступ.

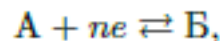
Електрохімічний процес – явище, яке відбувається за участі заряджених частинок на межі поділу фаз між електронним та іонним провідниками (провідниками I та II роду). До електрохімічних відносять процеси із взаємним переходом хімічної й електричної форм енер-

ють електроди. Саме тут спостерігаються процеси, які відносять до електрохімічних.

## 2. Процеси на електроді.

Під стандартним потенціалом  $E^\circ$  системи  $M^{n+} + ne = M$  розуміють потенціал, виміряний відносно стандартного водневого електроду при  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 101,3 \text{ кПа}$  і  $c(M^{n+}) = 1 \text{ моль/л}$ . Розташовані у ряд за збільшенням їх стандартних потенціалів метали утворюють ряд стандартних електродних потенціалів. Чим меншим є стандартний потенціал метала, тим вища його активність у водному розчині! Метали з позитивним стандартним потенціалом називають *благородними*.

Вимірять електродний потенціал можливо у загальному випадку не лише для системи  $M^{n+} + ne = M$ , але й для будь-якої системи, в якій спостерігається перехід електронів. Стандартний потенціал буде визначатися так само, як і для металічного електрода; важливою вимогою є рівність концентрацій усіх учасників реакції 1 моль/л. При цьому чим нижчим є потенціал пари частинок А/В, що описує рівновагу



тим більш сильні відновні властивості виявляє частинка В і менш сильні окисні властивості виявляє частинка А.

Для визначення потенціалу електрода в умовах, що відрізняються від стандартних, використовують **рівняння Нернста**:

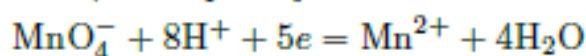
$$E(M^{n+}/M) = E^\circ(M^{n+}/M) + \frac{RT}{nF} \ln c(M^{n+}),$$

де  $n$  – число електронів в електродному процесі,  $F = 96500 \text{ Кл/моль}$  – стала Фарадея.

Якщо температура залишається незмінною (298 К), то рівняння Нернста можна використовувати у такій формі:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg c(M^{n+}).$$

У загальному випадку під знаком логарифму у рівнянні Нернста стоїть дріб. Чисельник цієї дробі містить добуток концентрацій вихідних речовин рівняння процесу відновлення у ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів. Знаменник містить такий самий добуток, але для продуктів вказаної реакції. Тобто вираз нагадує константу рівноваги. Наприклад, для процесу



використання формули Нернста виглядає так:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}, \quad E^\circ = 1,51 \text{ В.}$$

ним потенціалу. Виміряти можна обрати вий потенціал. нціал систе-

Тепер стає зрозумілим вплив рН на окисну активність оксоаніонів: з підвищенням рН потенціал подібної системи доволі швидко зменшується через те, що концентрація іонів  $\text{H}^+$  входить у рівняння у високому ступені (2 і вище).

### 3. Гальванічний елемент.

Після розгляду окремого електроду розглянемо ГЕ, який складається з двох електродів (рис. 12.3).

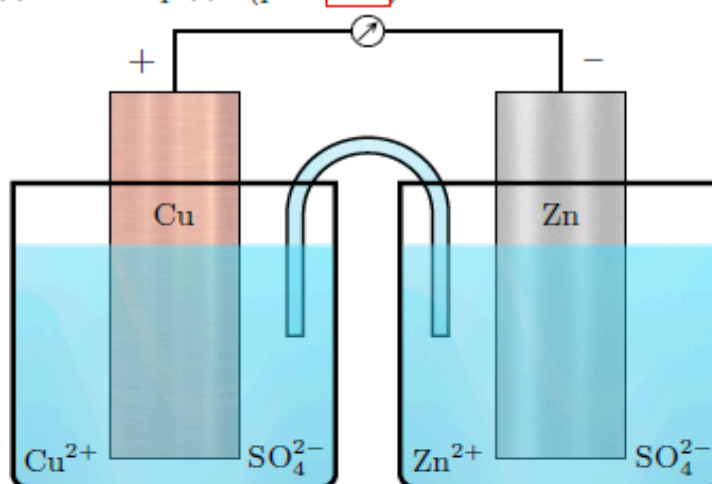
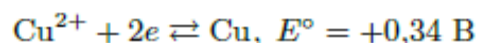
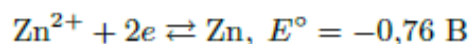


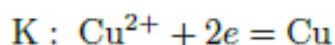
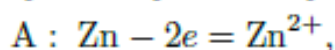
Рисунок 12.3 – Схема гальванічного елемента Даниеля-Якобі

Два електроди у гальванічному елементі поєднані між собою через зовнішній ланцюг (з доданням до неї гальванометром для контролю наявності струму), а також сольовим містком, котрий дозволяє рухатися йонам, що переносять заряд у провіднику другого роду.

При розімкненому зовнішньому ланцюзі на кожному з електродів встановлюється рівновага з відповідним потенціалом:



При замиканні зовнішнього ланцюга електрони починають рухатися від електрода з меншим потенціалом до електрода з більшим потенціалом і це призводить до зміщення наведених рівноваг: першого – у бік  $\text{Zn}^{2+}$  (ліворуч), другого – у бік  $\text{Cu}$  (праворуч). Електрод з більшим потенціалом називають **катодом**; електрод з меншим потенціалом називають **анодом**. При цьому катод виступає позитивно зарядженим електродом, а анод – негативно зарядженим. Важливо пам'ятати, що на катоді відбувається реакція відновлення, на аноді – окиснення. Таким чином у даному ГЕ відбуваються наступні реакції:



Сумарна реакція записується як  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$  або у молекулярній формі  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ . У зовнішньому

4. *Схематично* ГЕ можна представити так:  $Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$ . Зліва у схемі розташований анод, а праворуч – катод. Спочатку вказують матеріал аноду (Zn), потім – іони, що беруть участь в електродному процесі ( $Zn^{2+}$ ). Іноді тут вказують весь електроліт ( $ZnSO_4$ ). Вертикальна риска вказує на поверхню електроду, а подвійна вертикальна риска – на розділ катодного й анодного просторів. Катод у схемі описують у зворотному порядку: спочатку – йони ( $Cu^{2+}$ ), потім – матеріал (Cu).

Найважливішою характеристикою ГЕ є його електрична рушійна сила (ЕРС). Під ЕРС розуміють роботу по переміщенню одиничного заряду уздовж усього контуру ГЕ. Розраховується ЕРС ( $\epsilon$  або  $\Delta E$ ) як різниця потенціалів катоду й аноду, причому ця різниця завжди буде більше нуля:

$$\epsilon \equiv \Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}.$$

Існує зв'язок між ЕРС і максимальною корисною роботою процесу (хімічної реакції):

$$\Delta G = -nF\epsilon.$$

ЕРС зазвичай відноситься до стану рівноваги і тому вимірюється у ГЕ, через який не перебігає електричний струм. Зміну ЕРС при перебігу реакції у ГЕ (при проходженні постійного струму через систему) називають **поляризацією**. Розрізняють катодну й анодну

поляризацію, кожна з яких має ряд причин, котрі у сукупності можуть приводити як до збільшення, так і до зменшення ЕРС. Наприклад, у відповідності до рівняння Нернста перебіг реакції зменшує  $E_{\text{к}}$  і збільшує  $E_{\text{а}}$ . *Великі значення поляризації спостерігаються для процесів за участю газів ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ).*

Електроліз: загальні закономірності.

**Електроліз** – сукупність процесів, що відбуваються у системі при проходженні через неї постійного електричного струму від зовнішнього джерела. При цьому електрична енергія перетворюється у хімічну і відбувається такий процес у електролізерах. Відмітимо одразу, що в електролізері катод заряджений негативно, анод – позитивно.

Розглянемо електроліз розчину  $\text{CuCl}_2$  (рис. 12.4). У такому розчині присутні іони  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Cl}^-$ , котрі при накладанні електричного поля починають спрямовано рухатися до одного з електродів. До негативно зарядженого катоду рухаються катіони  $\text{Cu}^{2+}$ , а до негативно зарядженого аноду – аніони  $\text{Cl}^-$ . При досягненні поверхні електроду йони вступають у відповідну реакцію: на аноді – окиснення, на катоді – відновлення:

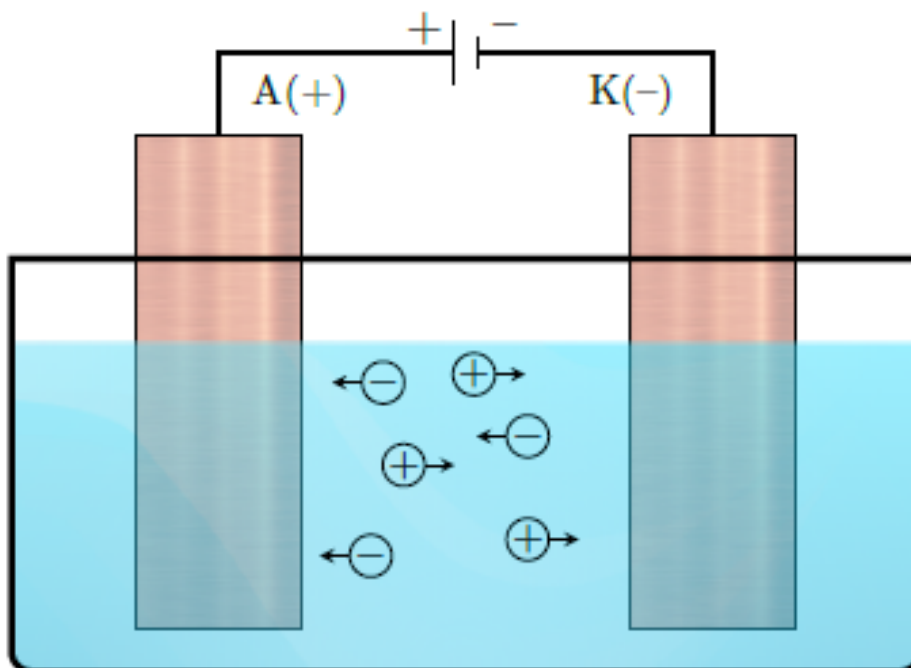
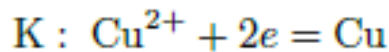
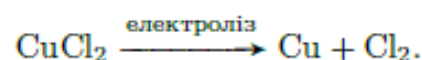


Рисунок 12.4 – Схема електролізу розчину  $\text{CuCl}_2$

Сумарна реакція виглядає так:



Довільно така реакція відбуватися не може; в електролізері вона спостерігається лише тому, що енергія у систему подається від зовнішнього джерела живлення. При цьому електроліз можна проводити лише при напрузі більшій, ніж напруга розкладу речовини:

$$U = \varepsilon + \Delta E_{\text{п}} + I(r_1 + r_2),$$

де  $\varepsilon$  – ЕРС відповідного гальванічного елемента (побудованого на реакціях, що відбуваються в електролізері),  $\Delta E_{\text{п}}$  – сумарна поляризація,  $I(r_1 + r_2)$  – падіння напруги у провідниках першого і другого роду.

Кількісною характеристикою процесу електролізу є **закон Фарадея**, який стверджує, що маса речовини, що бере участь у реакції на електроді, пропорційна

### Питання для самоконтролю:

1. З чого складається електрохімічна система?
2. Що таке катод та анод?
3. Що таке електроліз?

### Лекція 9. Координаційні (комплексні) сполуки.

#### План

1. Координаційні (комплексні) сполуки.
2. Ізомерія координаційних сполук.

1.

Координаційними (комплексними) називаються хімічні сполуки, іони, розміщені за внутрішньою сферою, утворюють **зовнішню сферу** координаційної сполуки. **Заряд комплексного іона** визначається алгебраїчною сумою зарядів простих іонів, що входять до його складу. Важливою характеристикою лігандів є їх координаційна ємність, або **дендатність**, яка визначається числом місць, які ліганди займають у внутрішній координаційній сфері комплексу. Розрізняють монодентатні ліганди ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ), бідентатні ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ) тощо. Число, що показує, скільки лігандів координуються навколо центрального атома (число зв'язків, за допомогою яких ліганди безпосередньо сполучені з центральним атомом), називається **координаційним числом**. Координаційне число (к.ч.) – величина змінна і визначається природою центрального атома, лігандів, зовнішньою сферою сполуки, природою розчинника та зовнішніми умовами, в яких утворюється сполука. Координаційні числа центрального атома в різних координаційних сполуках змінюються від 2 до 12. Сполуки з великими координаційними числами (8 і більше) трапляються дуже рідко. Найчастіше трапляються координаційні сполуки з координаційними числами 2, 4 та 6:





Заряд комплексоутворювача	Приклад комплексоутворювача	К.ч. характерні (зустрічаються рідко)
+1	$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$	2
+2	$Cu^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Pd^{2+}$	4 (6)
+3	$Ni^{3+}$ , $Co^{3+}$	6 (4)
+4	$Zn^{4+}$ , $Hf^{4+}$ , $Th^{4+}$	8 (6)

Координаційні числа показують не лише кількість лігандів, розміщених навколо центрального атома, а й як вони розміщені. Тобто координаційне число має просторову інтерпретацію.

і, утворених самостійно. утворюються одна виділінтум ціанід ію легко пего аніона аційну сіль ивості коор- тарським хі- ня центрич- о, всі групи, ином розмі- о Вернером іційних спо- зідно є іони чно всі еле- активними менти роди- інку ( $Zn$ ,  $Cd$ , луки, мають іний рівень. ужні та луж- ійних сполу-  $[F_4]$ , Силіцій цені навколо ми. В сполу- то, модифіку

Координаційні числа показують не лише кількість лігандів, розміщених навколо центрального атома, а й як вони розміщені. Тобто координаційне число має просторову інтерпретацію.

Найважливішим висновком координаційної теорії Вернера є положення про просторовий характер координації лігандів центральним атомом:

К.ч.	Геометрична конфігурація		К.ч.	Геометрична конфігурація	
2	лінійна		6	октаедр	
4	квадрат				
	тетраедр				

У деяких сполуках к.ч. 6 реалізується у вигляді тригональної призми і тетрагональної біпіраміди. Значно менше сполук з іншими координаційними числами. Для сполук з к.ч. 3 найбільш характерною є конфігурація трикутника і тригональної піраміди. Сполуки з к.ч. 5 за структурою можна поділити на дві групи, які мають тетрагонально-пірамідальну і тригонально-біпірамідальну будову. Для сполук з к.ч. 7 запропоновано три геометричні фігури: тригональну призму, октаедр і пентагональну піраміду. Сполуки з к.ч. 8 можуть мати такі геометричні структури: куб, квадратна антипризма, додекаедр. В основі будови сполук з к.ч. 9 лежить тригональна призма, у вершинах якої розміщуються шість лігандів, а інші три – напроти центрів трьох вертикальних площин призми; центральний атом міститься у просторовому центрі призми.

2.

Кожна координаційна сполука має сталий кількісний склад і характеризується певним розміщенням лігандів навколо центрального атома. Зміна розміщення лігандів у межах однієї координаційної сфери, обмін їх місцями з зовнішніми іонами або зміна характеру приєднання до центрального атома багатоатомного ліганда призводять до змін властивостей сполуки, тобто до ізомерії. Для координаційних сполук відомі такі види ізомерії: геометрична (цис-транс ізомерія, рис. 21, а), оптична (рис. 21, б), сольватна (гідратна), іонізаційна, координаційна, ізомерія зв'язку та ін.

Оптичну (дзеркальну) ізомерію у 1911 році відкрив А. Вернер. Будова оптичних ізомерів відрізняється як предмет і його дзеркальне відображення (рис. 21, б). Такі ізомери здаються абсолютно однаковими, але ніякими переміщеннями у просторі не можна добитися, щоб вони співпали між собою.

Розчини дзеркальних ізомерів виявляють оптичну активність: вони обертають поляризований промінь світла у протилежному напрямку на однаковий кут. Один із оптичних ізомерів обертає площину поляризації світла ліворуч (*l*-ізомер), інший праворуч (*d*-ізомер).

Геометричні ізомери відрізняються розміщенням лігандів відносно один одного. Наприклад, у нейтральному комплексі  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$  два іони хлору чи дві молекули аміаку можуть займати суміжне положення у площині та знаходяться по один бік від комплексоутворювача (рис. 21, а) – цей ізомер називають цис-ізомером. У транс-ізомері цього комплексу однакові ліганди займають протилежне положення, вони розміщені по діагоналі.

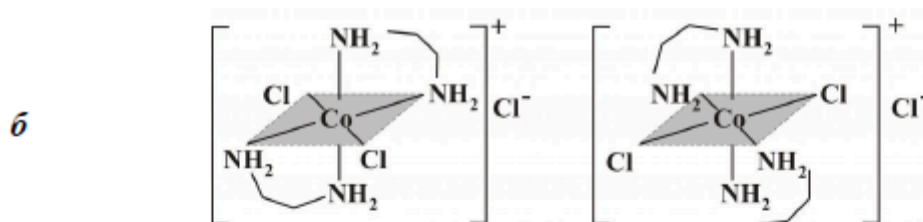
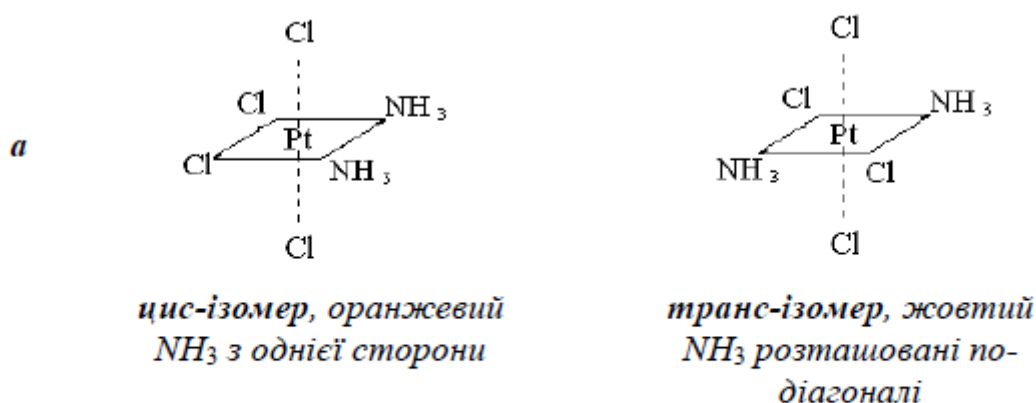
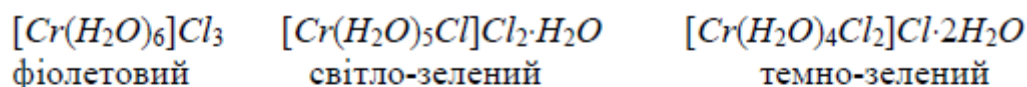


Рис. 21. Ізомерія комплексних сполук:  
*a*) цис-транс ізомерія  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$   
*б*) оптичні ізомери  $[Co(NH_2)_4Cl_2]Cl$

Гідратна ізомерія зумовлена перерозподілом молекул води між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Класичним прикладом гідратної ізомерії є аквакомплекси катіона хрому(III). Експериментально встановлено існування трьох сполук складу  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ , які відрізняються забарвленням та електропровідністю:



Такі формули ізомерів підтверджують дією розчину аргентум нітрату на розчин відповідної комплексної сполуки. У випадку фіолетового ізомера усі хлорид-іони утворюють осад аргентум хлориду, розчин темно-зеленого кольору при взаємодії з  $AgNO_3$  утворює лише один моль осаду  $AgCl$ .

Іонізаційна ізомерія зумовлена перерозподілом лігандів – кислотних залишків між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Наприклад, розчин комплексної сполуки  $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$  має червоно-фіолетове забарвлення, а розчин  $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$  – червоне. Із розчину червоно-фіолетового ізомера при дії  $BaCl_2$  випадає осад  $BaSO_4$ . Із розчину червоного ізомера, навпаки, осад  $BaSO_4$  не утворюється, а при дії  $AgNO_3$  випадає осад  $AgBr$ .

*Координаційна ізомерія* зумовлена обміном лігандами двох комплексоутворювачів. Вона характерна для координаційних сполук, які містять комплексний катіон та комплексний аніон. Наприклад, координаційними ізомерами є комплексні сполуки  $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$  та  $[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$ .

*Ізомерія зв'язку* характерна для комплексних сполук, які містять ліганд з двома різними атомами, здатними зв'язуватися з комплексоутворювачем. Наприклад, ліганд  $NO_2^-$  може координуватися через атом азоту, тоді його називають нітро-, та через атом кисню, тоді його називають нітрито-. Наприклад, комплекс  $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$  називають хлорид нітропентаамінкобальту(III), а  $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$  – хлорид нітрітопентаамінкобальту(III).

#### Питання для самоконтролю

1. Які сполуки називаються «координаційними»? Наведіть приклади.
2. Назвіть основні положення координаційної теорії Вернера.
3. Які елементи можуть бути комплексоутворювачами?
4. Що таке «ліганди», «внутрішня і зовнішня координаційна сфера», «дентатність»? Як визначити заряд комплексного іона?
5. Що таке «координаційне число»? Від чого воно залежить? Які значення може приймати координаційне число?
6. Просторова інтерпретація координаційних чисел.
7. Які типи ізомерії координаційних сполук Ви знаєте? Наведіть приклади.

### Лекція 10. Номенклатура та хімічні властивості комплексних сполук.

#### План

1. Номенклатура та хімічні властивості комплексних сполук.
2. Дисоціація комплексних сполук у розчині.
3. Використання комплексних сполук.

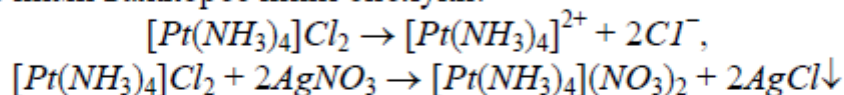
У координаційній сфері спочатку називаються ліганди – кислотні аніони, потім ліганди – нейтральні молекули, а далі центральний атом. Координовані ліганди – кислотні аніони зберігають свою латинську назву, до якої додається закінчення «-о», наприклад:  $F^-$  – фторо-,  $Cl^-$  – хлоро-,  $SO_4^{2-}$  – сульфато-,  $CO_3^{2-}$  – карбонато-,  $NO_3^-$  – ніtrato-,  $CN^-$  – ціано-,  $SCN^-$  – тіоціанато- тощо. Ліганди іони  $OH^-$  називаються гідроксо-,  $H^-$  – гідрідо-,  $O^{2-}$  – оксо-,  $S^{2-}$  – тіо-. Ліганди – нейтральні молекули зберігають свою звичайну назву (етиламін, гідрозин, піридин тощо), але аміак позначається словом «амін», а вода – «аква». Якщо в координаційну сферу входять декілька однакових лігандів, то їх кількість позначається числівниковим префіксом ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- тощо. Після назви нейтральних молекул йде назва комплексоутворювача: центральний атом зберігає латинську назву, а ступінь його окиснення позначається римською цифрою в дужках. Якщо координаційна сполука *нейтральна*, то спочатку називаються ліганди, а далі комплексоутворювач. Вся назва координаційної сполуки записується одним словом у називному відмінку, наприклад:  $[Co(NH_3)_3Cl_3]$  –трихлоротриамінкобальт.

Якщо координаційна сполука має складний *комплексний катіон*, то спочатку в називному відмінку записують назву комплексного катіона (ліганди – іони, ліганди – нейтральні молекули, комплексоутворювач і ступінь його окиснення), а далі – аніона. Назви аніона і катіона записуються окремо. Наприклад:  $[Ag(NH_3)_2]ClO_4$  – діамінаргентум(I) перхлорат,  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$  – тетраамінкупрум(II) сульфат.

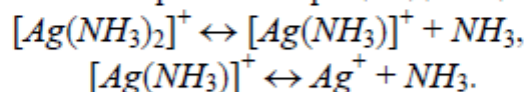
Назва координаційної сполуки з *комплексним аніоном* складається так: спочатку записують у називному відмінку позасферний катіон, а далі – назву комплексного аніона. У назві комплексного аніона спочатку перелічуються назви лігандів, потім – назва комплексоутворювача з закінченням -ат і ступінь його окиснення. Назви катіона і аніона записуються окремо, наприклад:  $K_3[Co(NO_2)_6]$  – калій гексанітрокобальтат(III).

2.

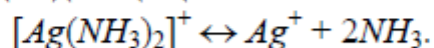
Розрізняють первинну та вторинну дисоціацію комплексних сполук. У розчині кожна молекула комплексної сполуки розпадається на комплексний іон та іони зовнішньої сфери. Оскільки комплексні іони зв'язані з катіонами та аніонами зовнішньої сфери за допомогою іонного зв'язку, первинна дисоціація комплексних сполук перебігає за типом сильних електролітів. Процес дисоціації необоротний. Тому іони зовнішньої сфери повністю взаємодіють з реагентами, які утворюють з ними важкорозчинні сполуки:



Комплексні іони, у свою чергу, підлягають вторинній дисоціації, внаслідок якої відщеплюють ліганди. Оскільки ліганди з комплексоутворювачем зв'язані ковалентним зв'язком, така дисоціація перебігає за типом слабких електролітів. Процес дисоціації є ступінчастим і оборотним:



Сумарний процес дисоціації комплексного іона виражають рівнянням реакції:



Завдяки вторинній дисоціації у розчині комплексної сполуки можна виявити невелику кількість катіонів  $Ag^+$  та молекул аміаку.

Оскільки дисоціація комплексних іонів є оборотним процесом, до стану їх рівноваги застосовують закон діяння мас і записують вираз для константи рівноваги. Для комплексних сполук такі константи називають константами нестійкості. Кожному із рівнянь ступінчастої дисоціації катіона діамінаріббла(I) відповідає константа нестійкості:

$$K_{нест1} = \frac{[Ag(NH_3)]^+ \cdot [NH_3]}{[Ag(NH_3)_2]^+} \quad K_{нест2} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]}{[Ag(NH_3)]^+}$$

Комплексний іон відщеплює першу молекулу аміаку легше ніж другу, тому  $K_{\text{нест } 1} > K_{\text{нест } 2}$ . Процес дисоціації комплексного іона виражають загальною константою нестійкості:

$$3. \quad K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

В організмі людини міститься лише три відсотки металів від загальної її маси, але вони повністю забезпечують його життєдіяльність. Іони лужних і лужноземельних металів – калію, натрію, кальцію, магнію у розчині (крові, лімфі, тканинних рідинах) знаходяться у вигляді акваіонів і забезпечують передачу нервових імпульсів.

Комплексні сполуки металів побічних підгруп з органічними лігандами приймають участь в окисно-відновних процесах організму як каталізатори. Серед перехідних металів вміст Феруму в організмі людини найбільший. Залежно від природи лігандів, Ферум утворює комплексні сполуки у ступені окиснення +2 (міоглобін, гемоглобін) та +3 (каталаза, оксидаза).

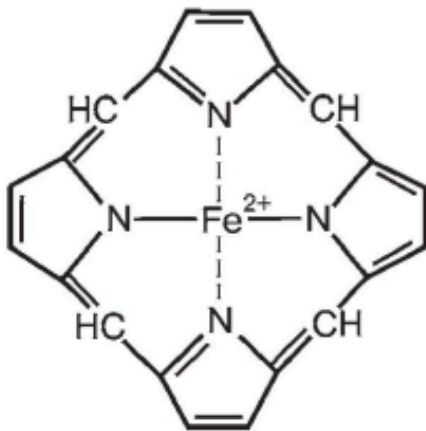


Рис. 22. Молекула гемоглобіну

Гемоглобін – один із більш складних природних комплексів, містить гем, комплекс катіона феруму(II) з порфірином (рис. 22). Білкова частина молекули гемоглобіну (глобін) утворена чотирма поліпептидними ланцюжками. Без глобіну гем не може здійснювати свої біологічні функції. Гемоглобін приєднує кисень і розносить його по кровоносній системі з легенів до кожної клітини тіла. Хлорофіл зелених рослин за будовою нагадує гемоглобін, але комплексують у цій сполуці є катіон  $\text{Mg}^{2+}$ .

Наявність в організмі комплексних сполук кобальту підсилює обмін речовин, активізує синтез білків у м'язах, збільшує кількість вітамінів і заліза. Ряд комплексних сполук, як лікарські препарати, використовують у медичній практиці. Так, комплекс платини(II) цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  сповільнює ріст злоякісних пухлин. Для якісного та кількісного визначення катіонів металів  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  тощо в аналітичній хімії використовують також комплексні сполуки. За допомогою комплексних сполук одержують та очищують платинові метали, золото, срібло, мідь, хром, нікель, кобальт та розділяють рідкоземельні елементи.

### Питання для самоконтролю

1. Поясніть основні правила номенклатури координаційних сполук на конкретних прикладах.
2. Як комплексні сполуки дисоціюють у розчині? Наведіть приклади.
3. Константи нестійкості і стійкості координаційних сполук, їх розрахунок. Від чого вони залежать? Константа нестійкості і міцність комплексного іона.
4. Використання комплексних сполук.

### Лекція 11. Властивості металів.

#### План

1. Будова металів, їх фізичні властивості.
2. Хімічні властивості металів.

1. **Агрегатний стан.** Всі Метали (крім Hg) за з.у. – тверді кристалічні речовини: **найтвердіший** – Cr (= 0.9 твердості алмазу); **найм'якший** – Cs.

**Електропровідність.** Метали мають високу електропровідність завдяки електронам, що напрямлено пересуваються в електричному полі. Метали – провідники I роду, які проводять електричний струм без хімічних змін. **Кращими електропровідниками є:** Ag, Cu ( $T = 293 \text{ K}$ ); **гіршими:** Pb, Hg.

**Зниженню електропровідності сприяє:** 1) підвищення температури; 2) наявність домішок.

**Підвищенню електропровідності сприяє:** 1) зниження температури (для деяких металів при  $t = 0^\circ \text{C}$  вона прагне до нескінченності, що називається **надпровідністю** 2).

**Теплопровідність.** Метали мають високу теплопровідність завдяки  $e^-$ , які стикаються з іонами, що коливаються і передають тепло у кристалічній решітці, при цьому відбувається енергетичний обмін. **Найвища теплопровідність:** Ag, Cu.

**Металічний блиск.** Метали не прозорі і мають специфічний блиск. Вони відбивають світлові промені, що зумовлено розсіюванням електромагнітних хвиль вільними електронами. Метали з високою тепло- і електропровідністю мають також високу відбивну здатність. Найбільшу мають Ag, Au. Більшість металів повністю відбиває світло всіх довжин хвиль і тому мають білий або сіро-чорний колір. І лише деякі метали (Cu, Au, Cs) поглинають зелений – синій і голубий (Au) колір сильніше ніж світло інших довжин хвиль, тому вони забарвлені в червоний і жовтий кольори. **Здатність відбивати світлові промені та радіохвилі застосовується у радіолокаційних установках.**

**Магнітні властивості.** Метали по-різному ведуть себе у магнітному полі. Мірою магнітних властивостей металів є магнітна сприйнятливість, що визначається сприйнятливістю речовини до магнітних силових ліній.

а) **діамагнітні** (Метали з від'ємною сприйнятливістю; виштовхуються з магнітного поля). Це метали  $p$ -елементи та I і II груп, які мають повністю заповнені  $d$ -підрівні;

б) **парамагнітні** (Метали з додатною сприйнятливістю, добре проводять магнітні силові лінії). Це атоми з неспареними електронами:  $d$ -елементи, (у яких  $d$ -підрівень заповнений частково) та  $s$ -елементи;

в) **ферромагнітні** (Метали з особливою магнітною сприйнятливістю; здатні згущувати магнітні силові лінії та зберігати стан намагнічування). Це: Fe, Co, Ni та деякі лантаніди.

**$t$  плавлення та кипіння:** коливається в широких межах.

1) тугоплавкі ( $t$  плав.  $>1500^\circ \text{C}$ ) найбільша  $t$  плавлення W ( $3420^\circ \text{C}$ );

2) легкоплавкі ( $t$  плав.  $1000^\circ \text{C}$ ) найнижча  $t$  плав. Hg ( $-38.9^\circ \text{C}$ ).

У розплаві метали зберігають ознаки металічного зв'язку (електро-провідність і блиск). У пароподібному стані руйнується металічний зв'язок, а  $t$  кипіння дуже високі. **Наприклад,**  $t$  кипіння (Cu) =  $2877^\circ \text{C}$ ,  $t$  кипіння (Pt) =  $4350^\circ \text{C}$ . Температури плавлення і кипіння підвищуються зі збільшенням порядкового номера елемента і є максимальною в елементів VI та VII груп, що мають найбільшу кількість неспарених електронів.

**Густина.** Її визначають величиною атомної маси, атомного радіуса і характером зв'язку між атомами. Із збільшенням порядкового номера густина зростає і найбільша в елементів

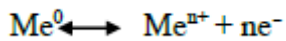
6-го періоду VII В та I В групах. [Os, Pt, Au] – велика атомна маса та відносно невеликий R. 1) легкі ( $q < 6 \text{ г/см}^3$ ) найлегший Li ( $q = 0.5 \text{ г/см}^3$ ) (лужні, лужно-земельні); 2) важкі ( $q > 6 \text{ г/см}^3$ ) **найважчий** Os ( $q = 22.6 \text{ г/см}^3$ ) (In, Pt, Re, W).

**Механічні властивості** залежать від розмірів, форми розміщення монокристалів, умов кристалізації і методу термічної обробки:

а) **міцність** – опір металів руйнуванню;

б) **пластичність** – здатність металів зберігати форму після припинення дії деформуючих сил. Це дозволяє витягувати метали у дріт, прокатувати у листи, пресувати, кувати. Найбільшу пластичність мають такі метали – Cu, Ag, Au. **Наприклад**, 1г золота можна витягнути у дріт довжиною 2км, або пресувати у фольгу товщиною  $8 \cdot 10^{-5}$ мм.

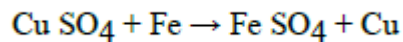
2. У вузлах кристалічних решіток металів є іони  $\text{Me}^{n+}$ , а між ними рухаються електрони. Тому існує рівновага:



Щоб відірвати іон металу від його кристалу (навіть у вакуумі) треба затратити велику кількість E, що є малоймовірним. Ймовірність цього збільшується, якщо метал занурити у розчинник або розчин солі цього металу. Кількість іонів металу, які відриваються від його поверхні буде залежати від здатності металу до окиснення, температури і концентрації розчину. Чим активніший метал, тим легше переходять його іони в розчин, а дуже активні метали (лужні і лужно-земельні) навіть розкладаються водою.

Внаслідок переходу  $\text{Me}^{n+}$  у розчин його поверхня заряджується позитивно, тому гідратовані іони утримуються біля поверхні негативно зарядженої пластинки металу, утворюється **подвійний електричний шар (ПЕШ)**. Отже, на межі поділу фаз метал-розчин виникає певна різниця потенціалів, яка називається **електродним потенціалом**.

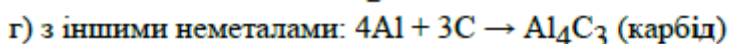
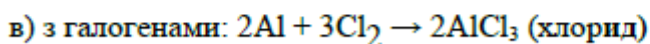
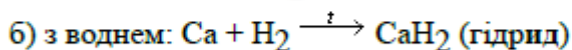
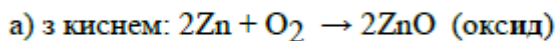
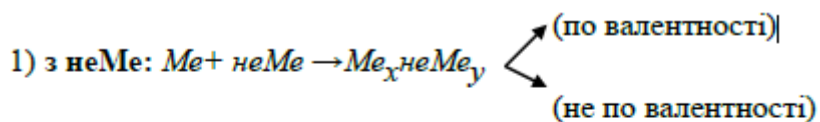
Хімічну активність металів характеризують за електронними потенціалами, вимірними за однакових (стандартних) умов і позначають  $E^\circ$ . Для цього складають гальванічний елемент зі стандартного водневого електрода і будь-якого металевого електрода. ЕРС такого гальванічного елемента = різниці потенціалів з яких він складається. А оскільки  $E_0 \text{ H}_2/2\text{H}^+$  рівний нулю, то величина  $E^\circ_{\text{Me}} = \text{ЕРС}$  гальванічного елемента. Тому значення стандартних електронних потенціалів є не абсолютними, а відносними величинами.



$$\text{ЕРС} = E_{\text{K}} - E_{\text{A}} = E^\circ_{\text{Me}} - \text{H}_2/2\text{H}^+ = E^\circ_{\text{Me}}$$

Метали у вільному стані завжди **відновники**. Їх загальні хімічні властивості подано нижче.

#### Загальні властивості металів

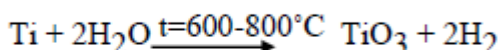
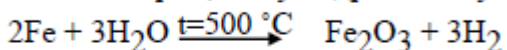


2) з водою

а) лужні і лужноземельні метали при кімнатній температурі

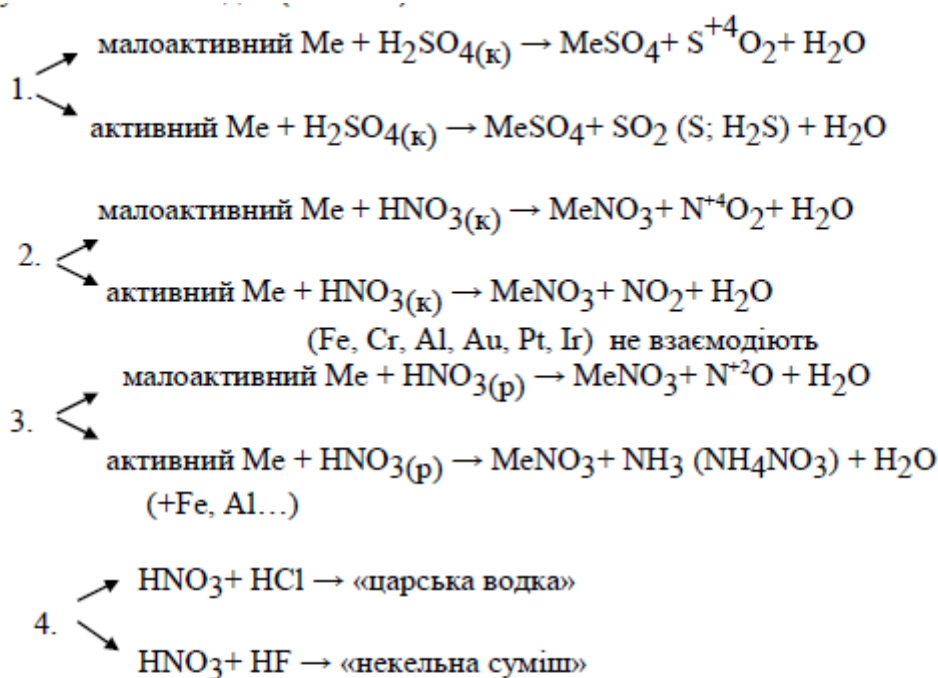


б) інші метали при t, або у подрібненому стані:

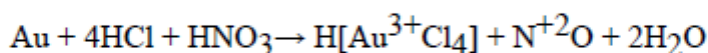


3) з кислотами в залежності від: - активності Me і окисних властивостей кислоти

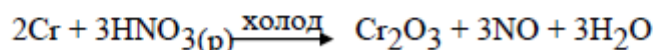
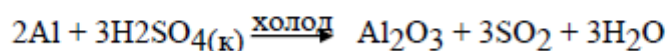
а) Me до  $(\text{H}_2)$  неоксигеновмісні кислоти та  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})$



Найпасивніші метали окислюють такі суміші:  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{«царська водка»}$   $\text{HNO}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{«пекельна суміш»}$

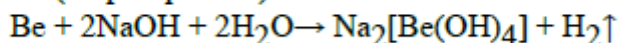


5. Деякі метали (Fe, Al, Cr ...) пасивують на холоді в  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$  та  $\text{HNO}_{3(\text{р})}$



Оксидні плівки, що утворюються є захистом проти корозії.

4) з лугами (амфотерні Me)



### Питання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте фізичні властивості металів.
2. Чому метали мають спільні властивості?
3. Як підвищити електропровідність металів? Що таке надпровідність?
4. Яка властивість металів застосовується у радіолокаційних установках?
5. Як поділяють метали за магнітною сприйнятливістю?
6. Завдяки чому метали можна витягувати у дріт, прокатувати у листи, пресувати, кувати?
7. Назвіть основні хімічні властивості металів.

## Лекція 12. Корозія.

### План

1. Корозія
2. Методи захисту від корозії.

1. **Корозія** – це самочинний необоротний окисно-відновний процес руйнування металів під дією навколишнього середовища. Внаслідок корозії атоми металу переходять з його кристалічної решітки у сполуки з компонентами середовища. Це призводить до зменшення маси металу та погіршення багатьох його властивостей, зокрема міцності.

Корозія характерна для металів, які існують у природі не в самородному стані, а у вигляді хімічних сполук, що входять до складу мінералів та руд. Унаслідок корозійного руйнування метали знову переходять в оксиди, сульфід, карбонати та інші сполуки, які термодинамічно стійкіші ніж чисті метали. Тому процеси корозії супроводжуються зменшенням енергії Гіббса, їхній перебіг відбувається мимовільно.

Корозію класифікують за характером руйнування та фізико-хімічним механізмом взаємодії металів з середовищем. За характером руйнівної дії виділяють такі види корозії: 1) **місцева (локальна)** – охоплює окремі ділянки металу, 2) **суцільна (загальна)** – охоплює всю поверхню металу. Корозія металів відбувається на межі поділу фаз метал – середовище і належить до окисно-відновних гетерогенних процесів, що супроводжуються виділення енергії. Вона може відбуватись в газах, атмосфері, воді, органічних розчинниках, розчинах електролітів за хімічним та електрохімічним механізмами. Тому розрізняють два види корозії: хімічна та електрохімічна.

**Хімічна корозія** реалізується в електроліті та сухих газах (взаємодія металу з агресивним середовищем). Вона супроводжується окисненням і утворенням на поверхні металу «оксидної плівки», без виникнення електричного струму. **Наприклад:**

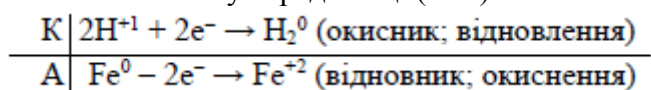
$\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow$  на поверхні Fe утворюється плівка: 1)зовнішня –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2)проміжна –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 3)внутрішня –  $\text{FeO}$ .

Швидкість хімічної корозії залежить від: 1)температури; б)природи Me; в) навколишнього середовища. При підвищенні температури швидкість хімічної корозії збільшується.

**Електрохімічна корозія** відбувається в розчинах електролітів, при наявності розчинника води. Окиснення відбувається з виникненням електричного струму. **Наприклад:**

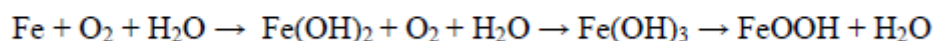
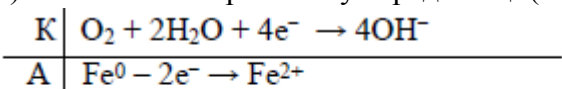
а)  $\text{Me} + \text{електроліт} \rightarrow$  гальванічний мікроелемент

$\text{Fe} + \text{Cu}$  в кислому середовищі (HCl)



$\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$  (воднева деполяризація)

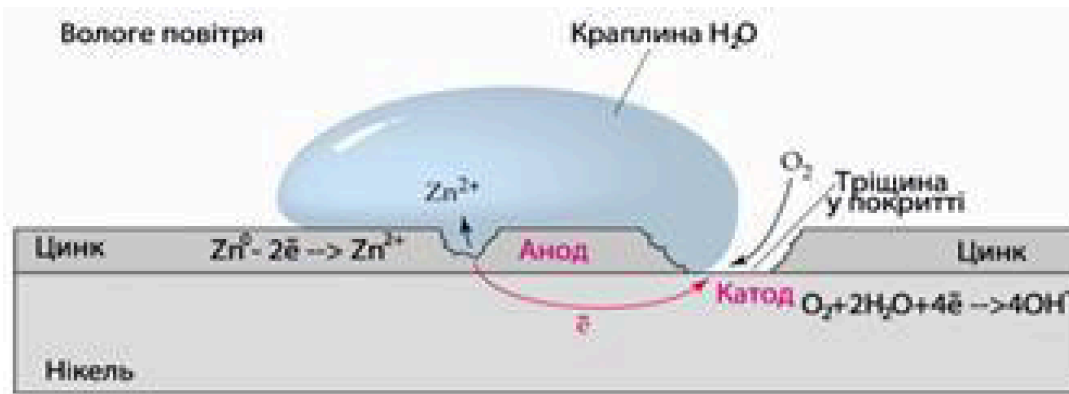
б)  $\text{Fe} + \text{Cu}$  в нейтральному середовищі ( $\text{H}_2\text{O}$ )



(киснева деполяризація).

в)  $\text{Me} + \text{інертні домішки} \rightarrow$  гальванічний мікроелемент (на поверхні інертних домішок виділяється водень, тобто вона служить катодом:

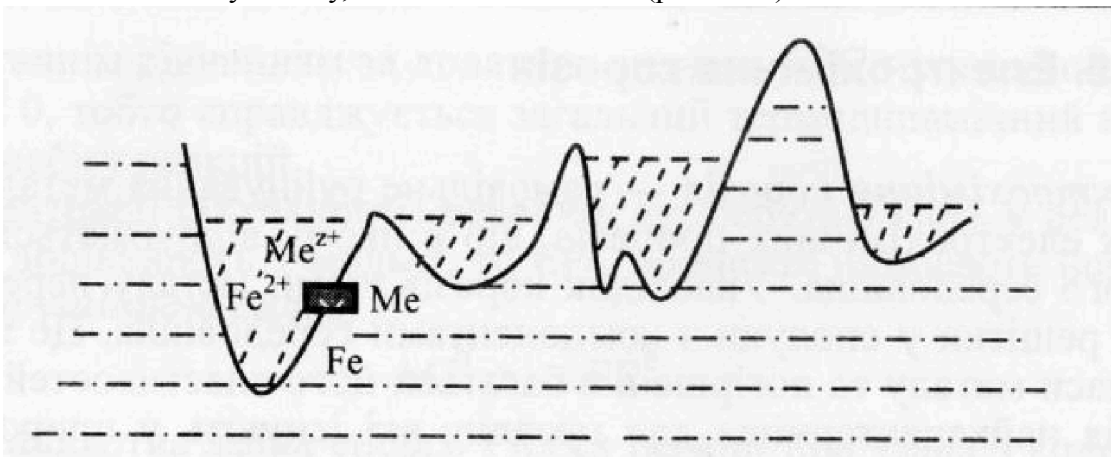
$2\text{H}^{+1} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2^0$  (окисник; відновлення)



**Рис. 12.1.** Механізм електрохімічної корозії

Швидкість електрохімічної корозії залежить від: а) температури середовища; б) кислотності середовища. При підвищенні температури корозія збільшується при водневій деполаризації і корозія зменшується при кисневій деполаризації.

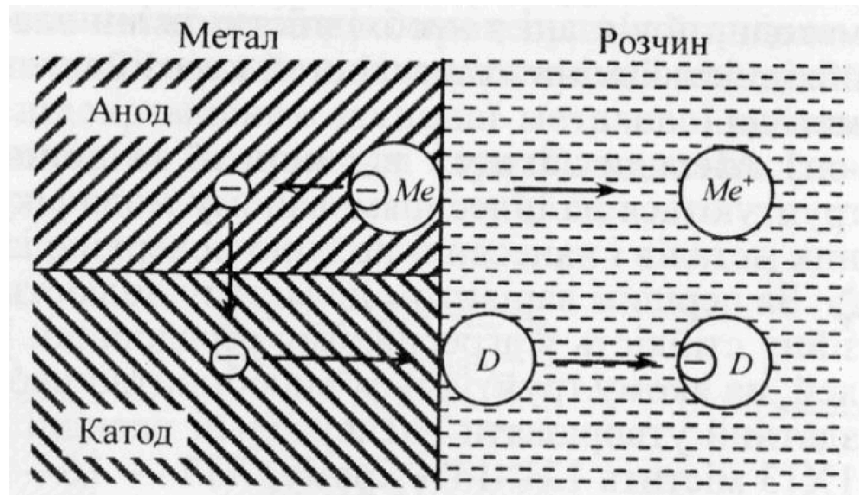
Чисті метали стійкіші до корозії ніж сплави, оскільки чистий метал погано взаємодіє з водою. Більшість металевих матеріалів, що застосовуються в побуті, техніці та промисловості, являють собою сплави різних металів. Проте навіть індивідуальний метал містить більшу або меншу частку домішок. В основному корозію розглядають як корозію залізних сплавів. На поверхні залізного сплаву, поряд із залізом містяться інші метали, які входять до складу сплаву, або метали-домішки (рис. 12.2).



**Рис. 12.2.** Схематичне зображення поверхні залізного сплаву

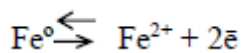
У реальних умовах використовуються і піддаються корозії технічні метали, що містять домішки інших металів та їхніх сполук. Порівняно з чистими металами вони кородують значно швидше, що зумовлено роботою гальванічних пар. Корозійні гальванічні пари виникають у разі контакту двох різних металів із розчином електроліту або контакту металу з його сполукою, яка має металічну провідність.

Електричний струм у металах зумовлений рухом електронів, а в розчині – рухом катіонів від анодних ділянок до катодних та аніонів від катодних ділянок до анодних. При цьому корозії піддаються анодні ділянки, а катодні ділянки не руйнуються. Гальванічні елементи, унаслідок роботи яких відбувається корозія металу, називають корозійними елементами (рис. 12.3).

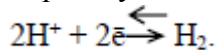


**Рис. 12.3.** Схема роботи корозійного елемента (D – окиснювач)

Наприклад, схема корозії сталі, в якій залізо контактує з цементитом – карбідом заліза Fe<sub>3</sub>C. Під час корозії залізо поводить себе як активніший партнер контактної гальванічної пари і переходить у розчин у вигляді катіонів з утворенням анодної ділянки:

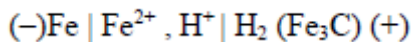


Електрони рухаються в бік цементиту (катодна ділянка), де при pH < 7 відновлюються іони Гідрогену.

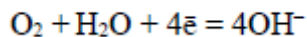


Рівновага зміщується в бік утворення Fe<sup>2+</sup>, які нагромаджуються в розчині.

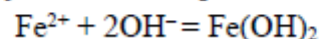
Електрохімічну схему цього корозійного елемента можна подати так:



Якщо pH > 7, то на цементиті відновлюються не іони Гідрогену, а розчинений у воді кисень:



Іони Fe<sup>2+</sup>, які утворюються на анодних ділянках внаслідок розчинення заліза (Fe<sup>0</sup> = Fe<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>), сполучаються з гідроксид-іонами:



А гідроксид феруму (II), що утворився окиснюється до гідроксиду феруму (III):  $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

2. Заходи запобігання корозії вживають ще до початку виготовлення металічних виробів – на стадії їх раціонального антикорозійного конструювання, що дає змогу усунути неоднорідність конструкцій і враховувати особливості впливу середовища на метали.

Методи захисту від корозії можна поділити на три групи:

I. Зміни властивостей металів.

II. Зміни властивостей середовища.

III. Електричні методи.

#### **Методи зміни властивостей металів**

Ці методи ґрунтуються на цілеспрямованому модифікуванні хімічного складу конструкційних металів і нанесенні на їхню поверхню ізолювальних плівок.

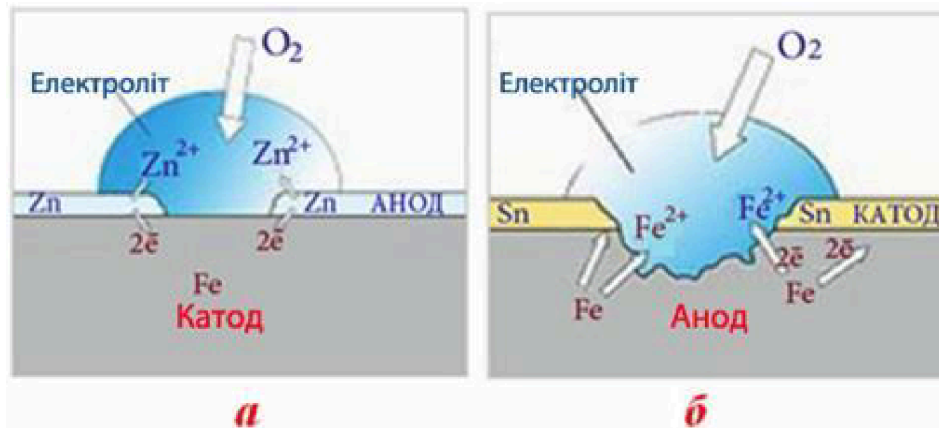
За першим варіантом до металу додають **домішки**, які підвищують його корозійну стійкість в агресивному середовищі. **Наприклад**, легування сталей, на якому ґрунтується виробництво нержавіючих сталей. Вони містять хром, здатний утворювати пасивувальні оксидні плівки. Так, нержавіюча сталь марки IX13 містить 12-14% хрому; X17 – 16-18%;

X17T – 16-18% хрому та 0,8% титану. Проте хромисті сталі здатні до *пiтингової корозії*, тому до складу таких сталей додають також молібден.

За другим варіантом на поверхню металу наносять ізолювальні **неметалічні покриття**. Вони можуть бути **органічними** (мастила: мінеральні масла, вазелін, парафін, бітуми – для тимчасового захисту; високов'язкі мастила, лакофарбні покриття – для тривалого захисту) та **неорганічними** (емалі, кислототривкі плитки, цементи тощо). Захисні плівки на поверхні металів можна створювати перетворенням їхнього поверхневого шару на хімічні сполуки, які ефективно перешкоджають контакту металу з агресивним середовищем. Зокрема, оксиди, фосфати, борати, змішані важкорозчинні сполуки. **Наприклад**, анодне оксидування алюмінію та його сплавів.

Також на поверхню металу можуть наносити металічні плівки. Для цього використовують гальванічні процеси, гарячі методи нанесення покриття, методи напилення у вакуумі, термодифузійні методи тощо. Щодо основного металу розрізняють: катодні та анодні покриття.

**Катодні покриття** – це металеві покриття, потенціали яких у даному середовищі більші за потенціал металу-підкладки. **Наприклад**, олово, мідь, нікель, срібло на вуглецевих або низьколегованих сталях. Їхня дія зумовлена механічною ізоляцією металевих виробів від впливу середовища. Тому порушення їхньої суцільності створює небезпеку відновлення корозійного процесу, який посилюється за рахунок роботи гальванічних пар (анодом є більш активний основний метал). Це може призвести до відокремлення захисної металевої плівки (12.4а.), що часто можна спостерігати на прикладі корозії луджених (покритих оловом) консервних банок.



**Рис. 12.4.** Схема корозії заліза з різним покриттям.

**Анодні покриття** – це металеві покриття, потенціал яких менший за потенціал основного металу (цинк, кадмій). **Наприклад**, внаслідок порушення суцільності цинкового покриття на залізі при потраплянні вологи на місці зруйнованого цинкового шару виникає гальванічна пара цинк-залізо. Цинк, як більш активний метал виконує роль анода, окиснюється і переходить у розчин у вигляді  $Zn^{2+}$ . Вивільнені електрони переходять на залізо і внаслідок цього рівновага залізного електрода повністю зміщується в бік металу і корозія заліза не відбувається (рис. 12.4б).

#### **Методи зміни властивостей середовища**

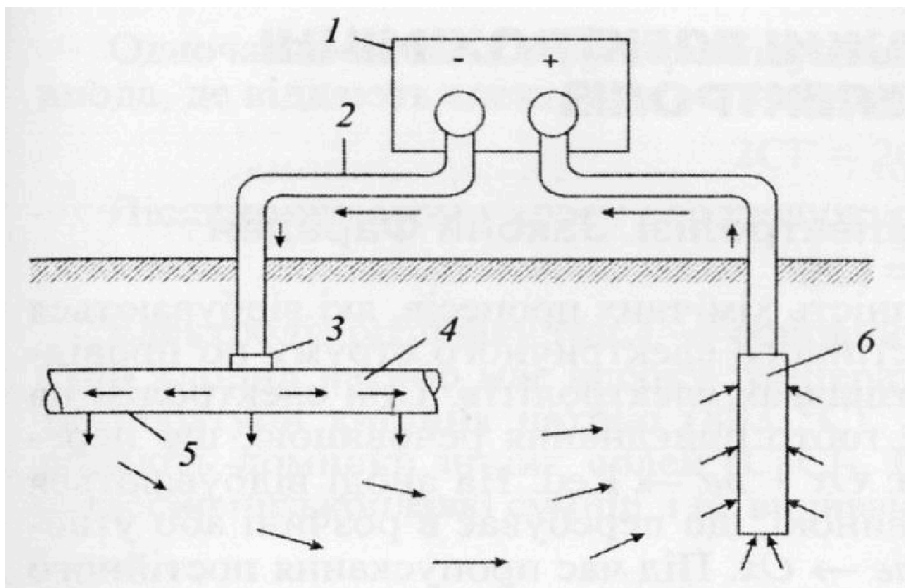
Захист досягається вилученням чи зменшенням вмісту в корозійному середовищі агресивних компонентів або за допомогою інгібіторів. До найпоширеніших агресивних компонентів корозійних середовищ належать кисень та іони Гідрогену. Зокрема, концентрацію розчиненого кисню знижують за допомогою деаерації розчинів їх нагріванням, барботуванням інертного газу, додаванням відновлювальних агентів (сірчистий газ, натрій сульфід, гідразин), нейтралізація середовища.

**Інгібітори корозії** – це спеціальні хімічні речовини, які додають у малих кількостях до агресивного середовища для зниження швидкості корозійного процесу у десятки та сотні разів. Їх поділяють на **неорганічні** – дія яких гальмівна дія зумовлена окисненням поверхні

металу з переведенням її у пасивний стан (нітрити, хромати) чи утворенням плівки важкорозчинних сполук із металом (фосфати, борати, силікати) та органічні – поверхнево-активні речовини, які адсорбуються на поверхні металів і значно гальмують електрохімічні корозійні процеси (органічні сполуки з аміно-, іміно-, карбоксильними та іншими функціональними групами).

### Електричні методи

До них належать катодний, анодний та протекторний захист. Катодний захист полягає у тому, що металокопункції приєднують до негативного полюсу зовнішнього джерела струму (тобто їх перетворюють на катод). До позитивного полюса приєднують позитивно заряджений електрод, який виконує функцію анода (рис. 12.5). Внаслідок цього рівновага зміщується у бік металу, що захищається, і його корозія припиняється.



**Рис. 12.5.** Схема катодного захисту трубопроводу від грантової корозії: 1 – джерело постійного струму; 2 – ізолюваний провідник; 3 – ділянка дренажу; 4 – трубопровід; 5 – ізолювальне захисне покриття; 6 – анод.

**Протекторний захист** полягає у тому, що від'ємний потенціал на металеву копункцію подається за рахунок використання більш активного металу (цинк, магній, алюміній), ніж анод. Цей метал є джерелом електронів і створює в системі електричний струм потрібної сили (рис. 12.6).

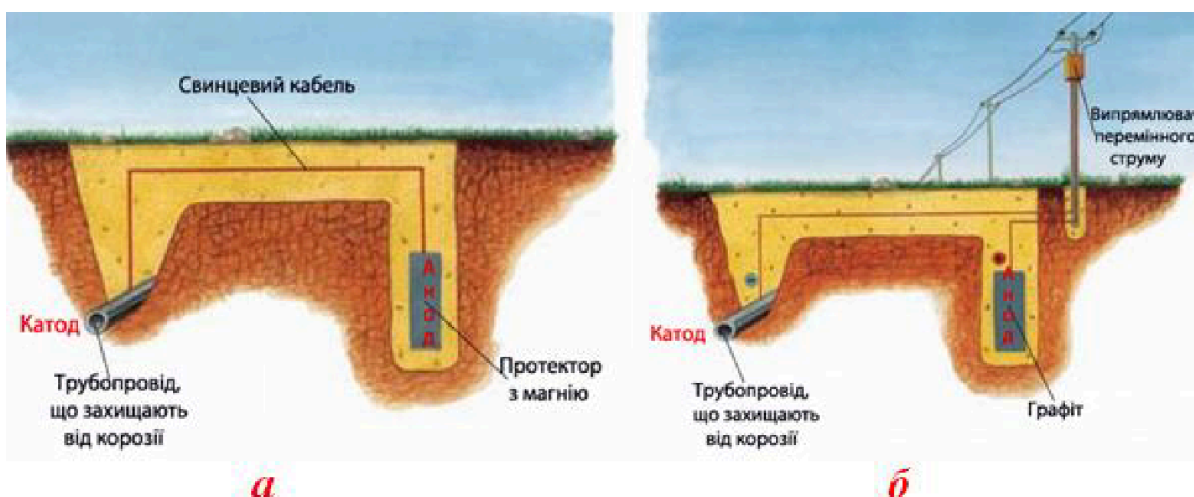


Рис. 12.6. Схема протекторного захисту

**Анодний захист** полягає в накладанні на метал позитивного потенціалу від джерела струму. За рахунок цього метал окиснюється і на його поверхні утворюється захисна плівка. Цей метод застосовують лише для металів і сплавів, які здатні за даних умов до пасивації.

#### Запитання для самоконтролю

1. Що таке корозія з точки зору хімії?
2. Які є види корозії? Чим суттєво вони відрізняються?
3. Чому чисті метали стійкіші до корозії ніж сплави?
4. Які є методи захисту металів від корозії?
5. Чому для захисту металу від корозії до нього додають домішки?
6. Коли і які застосовують інгібітори для захисту від корозії?
7. Чим відрізняється катодний і протекторний захист?

### Лекція 13. Способи добування металів із руд.

#### План

1. Пірометалургійні процеси.
2. Гідрометалургійні процеси.

#### 1) Метали в природі

I група – **малоактивні** (Pt, Cu, Ag, Au ...) у вільному стані у вигляді вкрапель у гірські породи або самородки.

II група – **активні** (K, Na, Ca, Mg, Fe ...) у вигляді малорозчинних у воді сполук, стійких проти дії повітря:

- а) легкі Me (хлориди, сульфати, карбонати, фосфати);
- б) важкі Me (оксиди, сульфідні, карбонати).

Сполуки Me з різними окисниками називають **рудами**. Найбільш поширені руди представлені у таблиці 13.1.

<b>Оксидні руди</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – гематит (червоний залізняк); 2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x 3H <sub>2</sub> O – лімоніт (бурий залізняк); Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – магнетит (магнітний залізняк); MnO <sub>3</sub> – піролюзит; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O – боксит;
<b>Сульфідні руди</b>	PbS – свинцевий блиск; ZnS – цинкова обманка; HgS – кіновар; FeS <sub>2</sub> – пірит;
<b>Карбонатні руди</b>	CaCO <sub>3</sub> – кальцит (мармур, крейда ...);

Таблиця 13.1. Руди

Пірометалургійні процеси по характеру поведінки компонентів, що брали участь в процесі компонентів і їх кінцевому результаті можна поділити на три групи: випал, плавка і дистиляція.

Випал - металургійний процес, що проводиться при високих температурах (500 -1200°C) з метою зміни хімічного складу сировини, що переробляється.

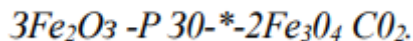
Випалювальні процеси, за винятком випалу зі спіканням, є твердофазними.

У кольоровій металургії застосовують наступні види випалу:

1. Кальцинований випал (прокалку) проводять з метою розкладання (дисоціації) нагріванням нестійких хімічних сполук - гидроксидів, карбонатів і ін.

2. Окисний випал застосовують для підготовчої обробки сульфідних руд і концентратів з метою повного або часткового перекладу сульфідів в оксиди.

3. Відновлений випал проводять для відновлення вищих оксидів деяких металів до нижчих, наприклад:



4. Випал, що хлорує і фторидує проводять з метою перекладу оксидів або сульфідів у водорозчинні або летучі хлориди (фториди).

Плавка - пірометалургійний процес, проведений при температурах випадків, що забезпечують у більшості, повне розплавлення матеріалу, що переробляється. Розрізняють два різновиди плавки — рудні і рафінувальні.

По характеру хімічних реакцій, що протікають, рудні плавки поділяються на наступні види:

1. Відбудовна плавка. Її проводять з метою одержання металу за рахунок відновлення його оксидних з'єднань вуглецевими відновлювачами й перетворення порожньої породи в шлаки (сплав оксидів).

2. Плавка на штейн. Її застосовують із метою вилучення металу в напівпродукт, названий штейном (сплав сульфідів). Другим продуктом плавки є шлак, що концентрує в собі оксидні компоненти.

Цей вид плавки може проводитися в нейтральній, відновлювальній або окислювальній атмосфері. В останньому випадку плавку часто називають концентраційною, тому що плавка в окислювальних умовах дозволяє одержувати штейни з більшою концентрацією (вмістом) вилученого металу.

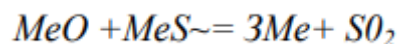
Плавку на штейн широко використовують при виробництві міді й нікелю.

До окислювальної плавки належить також процес конвертування штейнів.

1. Електроліз розплавлених солей ведуть при впливі постійного струму на розплавлене середовище, що складається з оксидів або хлоридів.

2. Металотермічна плавка. Її застосовують для одержання металів, що важко відновлюються, схильних у випадку застосування вуглецевих відновників, до утворенню карбідів (MeX<sub>c</sub>), що надають їм крихкість.

3. Реакційна плавка. Заснована на одержанні металу за рахунок взаємодії його оксиду й сульфїду:



Прикладом реакційної плавки є процеси одержання металевого свинцю або міді.

Рафінувальні плавки проводять з метою очищення отриманих металів від домішок. В основі їх лежить відмінність у фізико-хімічних властивостях основного металу і металів-домішок. Існують наступні різновиди рафінувальних плавки:

1. Окислювальне (вогневе) рафінування. Засноване на відмінності в спорідненості до кисню основного металу й домішки. Оксиди домішок, що утворюються при цьому, спливають на поверхню рафінованого металу, утворюючи шлак.

2. Ліквацийне рафінування. В основі цього процесу лежить принцип утворення і розподілу по щільності (ліквация) двох фаз, одна з яких є рафінувальним металом. Домішка при цьому повинна концентруватися в іншій, нерозчинній в основному металі фазі.

3. Сульфидуюче рафінування використовують для очищення металів від домішок, що володіють підвищеною спорідненістю до сірки.

4. Хлорне рафінування. Засноване на відмінності спорідненості до хлору металу й домішок. Утворені хлориди домішки, що утворювалися хлориди, будуть спливати на поверхню металу або випаровується..

Дистиляція процес випаровування речовини при температурі ненабагато вище точки його кипіння, що дає можливість розділити компоненти оброблюваного матеріалу залежно від їхньої летючості. Дистиляційні процеси використовують у металургії цинку та при одержанні ряду легких і рідких металів.

## 2. Гідрометалургійні процеси

Гідрометалургійні процеси проводяться при низьких температурах на межі розподілу найчастіше твердої і рідкої фаз. Будь-який гідрометалургійний процес складається із трьох основних стадій: вилуговування, очищення розчинів від домішок і осадження металу з розчину.

Вилуговування - процес перекаду металів, що витягуються, у розчин (розчинення) при впливі розчинника на матеріал, що переробляється (руду, концентрат, напівпродукти металургійного виробництва і т.інш.) часто у присутності газового реагенту - кисню, водню і інш.

У результаті вилуговування одержують два продукти: розчин витягуемого металу, забруднений домішками, і нерозчинний залишок, що складається в основному з порожньої породи.

У якості розчинників використовують воду, розчини кислот, лугів або солей.

Очищення розчинів від домішок проводять з метою запобігання їх влучення в метал, що вилучають, при її наступному його осадженні у вигляді хімічної сполуки або вільному стані.

Осадження металів з очищених розчинів від вилуговування може бути проведене електролізом водяних розчинів, цементациєю або відновленням газоподібними відновниками під тиском.

У гідрометалургії кольорових металів, особливо при виробництві рідких і благородних металів, усе більше поширення набувають сорбційні (іонообмінні) і екстракційні процеси. Застосування цих процесів спрямоване на розв'язання наступних завдань:

- 1) перекад коштовного металу з розчину після вилуговування в інший розчин, більш зручний по сольовому складу для наступної переробки;
- 2) концентрування металів з розведених розчинів і пульп;
- 3) селективний розподіл металів і очищення розчинів від домішок;
- 4) вилуговування, сумісне із сорбцією.

Іонообмінні процеси засновані на здатності деяких твердих речовин при контакті з розчинами поглинати іони з розчину в обмін на іони того ж знака, що входить до складу іоніту.

У якості іонітів найчастіше використовують тверді синтетичні високомолекулярні речовини, що володіють високою обмінною ємністю ( іонообмінною здатністю), хімічною стійкістю й механічною міцністю.

### Запитання для самоконтролю

1. Які є пірометалургійні процеси добування металів?
2. Які є гідрометалургійні процеси добування металів?

## Лекція 14. Роль хімії у розв'язанні екологічних проблем.

## План

1. Хімія та сучасні екологічні проблеми.
2. Хімічні методи боротьби із забрудненням довкілля.
3. Перспективи екологічно безпечної хімії (зелена хімія).

### 1. Хімія та сучасні екологічні проблеми

Сучасний розвиток цивілізації неможливий без хімії: ми користуємося синтетичними матеріалами, добривами, лікарськими препаратами, паливом. Проте ці досягнення мають і зворотний бік – неконтрольоване використання хімічних речовин призводить до негативних наслідків для природи і здоров'я людини.

#### Основні проблеми, пов'язані з хімізацією довкілля:

1. **Забруднення атмосфери.**
  - Автомобільні вихлопи містять оксид вуглецю (CO), оксиди азоту (NO, NO<sub>2</sub>), незгорілі вуглеводні.
  - Теплові електростанції викидають у повітря оксиди сірки (SO<sub>2</sub>), що спричиняють кислотні дощі.
  - Надмірні концентрації CO<sub>2</sub> і метану (CH<sub>4</sub>) викликають *парниковий ефект* та глобальне потепління.
2. **Забруднення води.**
  - Стічні води промислових підприємств містять сполуки важких металів (ртуть, свинець, кадмій).
  - Використання фосфатних миючих засобів і мінеральних добрив сприяє евтрофікації водойм (масовому розмноженню синьо-зелених водоростей і «цвітінню» води).
  - Потрапляння нітратів і нітритів у воду становить небезпеку для здоров'я людей, викликаючи порушення роботи організму.
3. **Забруднення ґрунтів.**
  - Інтенсивне використання пестицидів призводить до накопичення токсичних залишків у ґрунті.
  - Важкі метали і нафтопродукти потрапляють у ґрунт зі стічними водами й залишаються там на десятки років.
4. **Проблема відходів.**
  - Пластик і поліетилен практично не розкладаються у природних умовах.
  - Складування побутових і промислових відходів призводить до забруднення повітря, ґрунтів і підземних вод.

У сільському господарстві надлишкове внесення азотних добрив (аміачної селітри, карбаміду) призводить до накопичення нітратів у овочах і забруднення води. Це підвищує ризик нітратного отруєння у людей.

Хімія водночас є джерелом проблем і засобом їх вирішення. Головне завдання сучасного суспільства – навчитися користуватися хімічними знаннями відповідально.

### 2. Хімічні методи боротьби із забрудненням довкілля

Хімія надає інструменти для **очищення середовища** від забруднень та попередження їх утворення. Розглянемо основні напрями.

#### 1. Очищення повітря

- **Каталізатори в автомобілях.** У каталітичних нейтралізаторах CO окислюється до CO<sub>2</sub>, а оксиди азоту відновлюються до N<sub>2</sub>. Це зменшує кількість шкідливих речовин у вихлопних газах.

- **Нейтралізація промислових газів.**

☞ Наприклад, гази з ТЕС, що містять SO<sub>2</sub>, пропускають через суспензію вапна Ca(OH)<sub>2</sub>:



Подальше окиснення утворює гіпс (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), який використовують у будівництві.

## 2. Очищення води

- **Коагуляція і флокуляція.** Додавання солей алюмінію чи заліза призводить до осадження завислих частинок.

- **Знезараження.** Використовують хлорування, озонування або ультрафіолетове випромінювання.

- **Сорбційні методи.** Активоване вугілля поглинає органічні сполуки та барвники.

- **Біологічні методи.** Використання бактерій в очисних спорудах дозволяє розкладати органічні відходи.

## 3. Очищення ґрунтів

- **Хімічна меліорація.** Вапнування кислих ґрунтів (CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>) та гіпсування засоленних.

- **Сорбенти.** Це речовини, що зв'язують і виводять із ґрунту важкі метали та нафтопродукти.

- **ФітореMediaція.** Використання рослин-аккумуляторів, які поглинають токсини. Наприклад, соняшник активно накопичує радіонукліди.

Після аварії на ЧАЕС для очищення ґрунтів застосовували сорбенти та висаджували рослини, які накопичували радіоактивні елементи.

Без хімічних методів неможливо уявити сучасне очищення довкілля. Але вони повинні поєднуватися з попереджувальними заходами – зменшенням кількості відходів і шкідливих викидів.

## 3. Перспективи екологічно безпечної хімії (зелена хімія)

Останні десятиліття хімія все більше орієнтується на принципи **сталого розвитку**. Це новий напрям – *зелена хімія*, або «екологічно дружня» хімія.

### Принципи «зеленої хімії»:

1. **Мінімізація відходів.** Реакції мають проходити без утворення шкідливих побічних продуктів.

2. **Безпечні реагенти.** Використовуються речовини, що не шкодять довкіллю та здоров'ю.

3. **Використання відновлюваних ресурсів.** Сировиною може бути біомаса (солома, кукурудза, деревина).

4. **Енергозбереження.** Реакції мають відбуватися при нормальній температурі та тиску.

5. **Розробка біорозкладних матеріалів.** Продукти після використання повинні легко розкладатися у природних умовах.

### Приклади досягнень:

- Виробництво **біопластику** з кукурудзяного крохмалю або молочної кислоти (PLA), який розкладається у ґрунті.
- Розробка **каталізаторів** нового покоління, що дозволяють проводити реакції без утворення токсичних побічних речовин.
- Використання **біодобри**в (наприклад, азотфіксуючих бактерій), які замінюють мінеральні добрива.
- Створення добрив уповільненої дії, що поступово виділяють поживні речовини і не вимиваються з ґрунту.

У країнах ЄС уже частково відмовляються від пластикових пакувань, замінюючи їх на біорозкладні матеріали.

«зелена хімія» – це майбутнє науки, яке дозволить зберегти довкілля, зменшити шкоду для природи та водночас забезпечити потреби людства.

### Контрольні запитання

1. Які приклади забруднення повітря, води і ґрунтів ви можете навести?
2. Чому хімію можна вважати і причиною, і засобом вирішення екологічних проблем?
3. Опишіть методи очищення води від шкідливих речовин і поясніть їх принцип дії.
4. Як саме відбувається нейтралізація оксидів сірки у димових газах і який продукт при цьому утворюється?
5. Назвіть основні принципи «зеленої хімії» та поясніть їхнє значення.
6. Наведіть приклади екологічно безпечних матеріалів і технологій, які вже застосовуються у світі.