

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

С. В. Нестеренко

ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів I курсу денної та заочної форм навчання,
спеціальностей 185 – Нафтогазова інженерія та технології,
192 – Будівництво та цивільна інженерія)*

**Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2018**

Нестеренко С. В. Хімія : конспект лекцій (для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання, спеціальностей 185 – Нафтогазова інженерія та технології, 192 – Будівництво та цивільна інженерія) / С. В. Нестеренко; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова, ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2018. – 119 с.

Автор С. В. Нестеренко

Рецензент

О. О. Мураєва, кандидат хімічних наук, доцент Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 3 від 28.10.2016.

© С. В. Нестеренко, 2018

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2018

Зміст

ВСТУП.....	4
1 Тема 1 Основні поняття та закони хімії.....	5
2 Тема 2 Будова атома. Періодична система Д. І. Менделєєва.....	14
3 Тема 3 Хімічна кінетика. Каталіз.....	29
4 Тема 4 Розчини. Загальна характеристика і класифікація розчинів, способи вираження складу розчинів. Властивості розбавлених водних розчинів.....	43
5 Тема 5 Окисно-відновні процеси. Основи електрохімії.....	63
6 Тема 6 Метали. Загальні властивості металів. Гальванічні елементи.....	69
7 Тема 7 Корозія металів.....	94
8 Тема 8 Захист металів від корозії.....	108
Список використаних джерел.....	119

ВСТУП

Конспект базується на лекційному курсі з фізичної, колоїдної та органічної хімії. Хімія – одна з найважливіших природознавчих наук, теоретичні дослідження і практичні результати якої проникли абсолютно в усі сфери людської діяльності. Немає галузі народного господарства, не пов'язаної так або інакше з хімією. Тому досягнення свідомого опанування теоретичних основ хімії та формування діалектичного погляду на її вивчення і зв'язок з іншими предметами є метою курсу хімії.

Конспект лекцій з дисципліни «Хімія» (для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання, спеціальності 185 – Нафтогазова інженерія та технології) складений на основі програми курсу яка включає основи фізичної, колоїдної та органічної хімії.

ТЕМА 1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ

Основні поняття хімії

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

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

Хімічний елемент – окремий вид атомів, що характеризується певними властивостями, або сукупність атомів з однаковими зарядами ядер.

Відносною молекулярною M_r (або атомною A_r) масою речовини називають відношення маси молекули (або атома) m_0 даної речовини до $1/12$ маси атома Карбону-12 m_{0C} :

$$M_r = \frac{m_0}{1/12 m_{0C}}$$

Кількість речовини γ – це відношення числа молекул N , що містяться в даній речовині, до числа N_A атомів у $0,012$ кг Карбону: $\gamma = N / N_A$.

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

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

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

Явище існування хімічного елемента у вигляді кількох простих речовин називається **алотропією**.

Алотропні модифікації (видозміни) – прості речовини, утворені одним елементом.

Основні закони хімії

Закон збереження маси: маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися внаслідок реакції.

Закон сталості складу: кожна індивідуальна молекулярна сполука має сталий якісний та кількісний склад незалежно від способу її добування.

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

Закон еквівалентів: хімічні елементи сполучаються один з одним, а речовини реагують між собою у кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам.

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

Пам'ятка для визначення валентностей атомів елементів у сполуках

Валентність – це властивість атомів хімічного елемента сполучатися з певним числом атомів інших хімічних елементів.

Для визначення валентностей атомів елементів у сполуках слід пам'ятати:

- валентність буває постійною та змінною;
- у формулах бінарних сполук сумарна валентність усіх атомів одного елемента завжди дорівнює сумарній валентності всіх атомів іншого елемента;
- Оксиген завжди двовалентний;
- Гідроген завжди одновалентний.

Складання формул сполук за валентністю

Знаючи валентність елементів, що утворюють певну речовину, можна скласти їх хімічну формулу.

III II

Приклад: Al S

1. Знаходимо найменше спільне кратне валентностей обох елементів. Для чисел 3 і 2 – це число 6.

2. Найменше спільне кратне ділимо на валентність кожного атома, отримуємо кількість атомів елементів у сполуці, тобто індекси:

$6:3 = 2$ – кількість атомів алюмінію;

$6:2 = 3$ – кількість атомів сульфуру.

3. Записуємо одержані індекси: Al_2S_3 .

Алгоритм визначення валентностей

Приклад : P_2O_5

1. Відомо валентність одного з елементів – Оксигену – II



2. Враховуючи число атомів оксигену в сполуці, обчислюємо сумарну валентність п'яти атомів оксигену: $2 \times 5 = 10$. Вона дорівнює десяти.

3. Ці десять одиниць валентності ділимо на два атоми фосфору: $10 : 2 = 5$. Отже, фосфор в оксиді п'ятивалентний:



Основні класи неорганічних сполук

Оксиди – складні речовини, до складу яких входять атоми двох елементів, один з яких – Оксиген.

Кислоти – це складні речовини, до складу яких входять атоми Гідрогену та кислотний залишок.

Основи – це складні речовини, до складу яких входять атоми металу й одновалентні гідроксильні групи OH^- , кількість яких дорівнює валентності металу.

Солі – це складні речовини, продукти повного або часткового заміщення атомів Гідрогену в молекулах кислоти атомами металу.

Таблиця 1.1 – Кислоти

<i>Назва кислоти</i>	<i>Формула</i>	<i>Кислотний залишок</i>	<i>Mr</i>
Хлоридна (соляна)	HCl	-Cl	36,5
Сульфідна (сірководнева)	H ₂ S	=S	34
Сульфатна (сірчана)	H ₂ SO ₄	=SO ₄	98
Сульфітна (сірчиста)	H ₂ SO ₃	=SO ₃	82
Нітратна (азотна)	HNO ₃	-NO ₃	63
Метафосфатна (метафосфорна)	HPO ₃	-PO ₃	80
Ортофосфатна (ортофосфорна)	H ₃ PO ₄	≡PO ₄	98
Карбонатна (вугільна)	H ₂ CO ₃	=CO ₃	62
Бромідна (бромоводнева)	HBr	-Br	81
Йодидна (йодоводнева)	HI	-I	128
Фторидна (плавикова)	HF	-F	20
Силікатна (кремнієва)	H ₂ SiO ₃	=SiO ₃	78

Таблиця 1.2 – Класифікація кислот

<i>За складом</i>		<i>За основністю</i>		
оксигеновмісні	безоксигенові	одноосновні	двоосновні	триосновні
HNO ₃	HCl	HNO ₃	H ₂ CO ₃	H ₃ PO ₄
H ₂ SO ₄	H ₂ S	HCl	H ₂ SO ₃	
H ₃ PO ₄	HI	HI	H ₂ SO ₄	
H ₂ CO ₃	HF	HBr	H ₂ SiO ₃	
H ₂ SO ₃	HBr	(один атом H)	(два атоми H)	(три атоми H)
H ₂ SiO ₃				

Таблиця 1.3 – Основи

<i>Склад</i>		<i>Назва</i>	
Метал	Гідроксильна група ОН (одновалентна)	На першому місці – назва металу	На другому місці – слово гідроксид
Приклади: NaOH, Ca(OH) ₂		NaOH – натрій гідроксид	

Таблиця 1.4 – Класифікація основ

<i>Розчинні, або луги</i>	<i>Нерозчинні</i>
Натрій гідроксид – NaOH	Ферум (III) гідроксид – Fe(OH) ₃
Калій гідроксид – KOH	Магній гідроксид – Mg(OH) ₂
Літій гідроксид – Li OH	Купрум (II) гідроксид – Cu(OH) ₂
Барій гідроксид – Ba(OH) ₂	Алюміній гідроксид – Al(OH) ₃

Таблиця 1.5 – Що показує хімічна формула?

Хімічна формула	H₂O	H₂SO₄
1	2	3
Назва речовини	вода	сульфатна кислота
Якісний склад	до складу води входять два елементи: Гідроген та Оксиген	до складу сульфатної кислоти входять три елементи: Гідроген, Сульфур, Оксиген
Кількісний склад	молекула води утворена двома атомами Гідрогену та одним атомом Оксигену	молекула сульфатної кислоти утворена двома атомами Гідрогену, одним атомом Сульфуру та чотирма атомами Оксигену
Відносна молекулярна маса	Mr(H ₂ O) = 1 · 2 + 16 = 18	Mr(H ₂ SO ₄) = = 1 · 2 + 32 + 16 · 4 = 98

Продовження таблиці 1.5

1	2	3
Масові співвідношення елементів	$2m(H) : m(O) =$ $= 2 : 16 = 1 : 8$	$2m(H) : m(S) : 2m(O) =$ $= 2 : 32 : 64 = 1 : 16 : 32$
Масові частки елементів у речовині	$w(H) = 2 \cdot 1/18 \cdot 100\% =$ 11% $w(O) = 16/18 \cdot 100\% = 89\%$	$w(H) = 2 \cdot 1/98 \cdot 100\% =$ 2% $w(S) = 32/98 \cdot 100\% = 33\%$ $w(O) = 16 \cdot 4/98 \cdot 100\% =$ =65%

Хімічні реакції

Хімічні рівняння – це умовні зображення реакцій за допомогою формул та, за необхідності, коефіцієнтів.

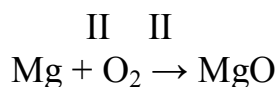
Реагенти \rightarrow продукти реакції.

Щоб розставити коефіцієнти в хімічному рівнянні, слід пам'ятати, що сума атомів кожного елемента до реакції має дорівнювати сумі атомів кожного елемента після реакції.

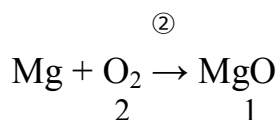
Алгоритм складання рівняння реакцій за схемою.

Приклад: $Mg + O_2 \rightarrow$

1. Запишіть продукти реакції, склавши формули за валентностями:

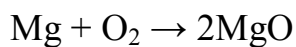


2. Обчисліть кількість атомів Оксигену до і після реакції (у простих реакціях коефіцієнти підбирають, починаючи з Оксигену) :

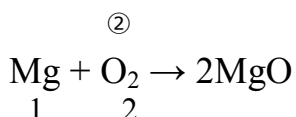


3. Знайдіть найменше спільне кратне – 2 (записано в кружечку над стрілкою).

4. Поділіть найменше спільне кратне на кількість атомів Оксигену до реакції ($2/2=1$) та після реакції ($2/1=2$). Одержані коефіцієнти запишіть перед відповідними формулами (одиниця не записується):

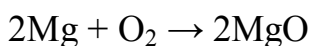


5. Обчисліть кількість атомів Магнію до й після реакції (зверніть увагу на те, що коефіцієнт 2 перед MgO стосується формули речовини загалом):



6. Знайдіть найменше спільне кратне – 2 (записане над стрілкою).

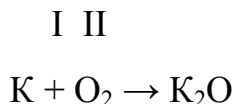
7. Поділіть найменше спільне кратне на кількість атомів Магнію до реакції ($2/1=2$) та після реакції ($2/2=1$). Отримані коефіцієнти запишіть перед відповідними формулами (одиниця не записується):



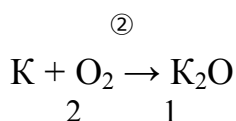
8. Після того як коефіцієнти розставлено, схема реакції стає рівнянням.



1. Запишіть схему реакції, складіть формулу продукту реакції за валентностями:

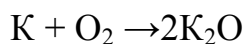


2. Атомів Оксигену до реакції є два, після реакції – один атом:

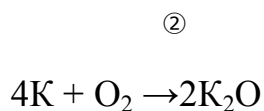


3. Найменше спільне кратне – 2. Отримуємо коефіцієнт для Оксигену: $2/2=1$; $2/1=2$.

4.



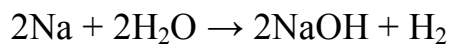
Підбираємо коефіцієнти для Калію (до реакції – $4/1=4$; після реакції – $4/4=1$):



СКЛАДАННЯ РІВНЯНЬ МОЖЛИВИХ РЕАКЦІЙ

1. Взаємодія металів з водою.

За нормальних умов вода реагує з активними металами, утворюючи гідроксиди металів (луги) та водень:



2. Взаємодія оксидів металів із водою.

За нормальних умов вода реагує з оксидами активних металів, утворюючи розчинні гідроксиди металів (луги):



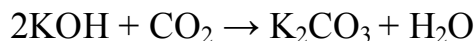
3. Взаємодія оксидів неметалів з водою.

За нормальних умов вода реагує з оксидами неметалів, утворюючи кислоти:



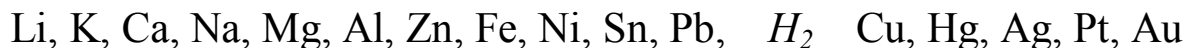
4. Взаємодія оксидів неметалів з гідроксидами.

Оксиди неметалів реагують з лугами, утворюючи сіль та воду:

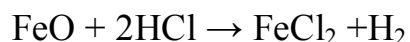


5. Взаємодія металів з кислотами.

Дослідження показують, що всі метали за активністю витіснення Гідрогену можна розмістити в ряд (так званий витіснювальний ряд):

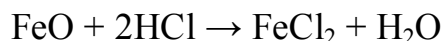


Метали, що стоять ліворуч від Гідрогену, здатні витіснити його з кислот (крім нітратної кислоти), а ті, що розташовані праворуч від Гідрогену, – ні:



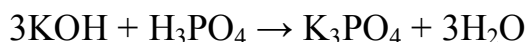
6. Взаємодія кислот з оксидами.

Кислоти реагують з оксидами металів (основними оксидами), утворюючи сіль та воду:



7. Взаємодія кислот з основами.

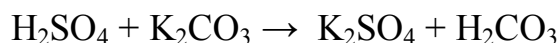
Реакції між основами й кислотами, в процесі яких утворюються сіль та вода, називаються реакціями нейтралізації:



8. Взаємодія кислот із солями.

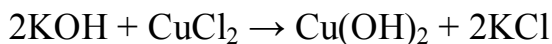
Реакції між кислотами й солями можливі, якщо вільна кислота сильніша за кислоту, що міститься в солі (відповідно до ряду кислот):

сила кислот зменшується \longrightarrow



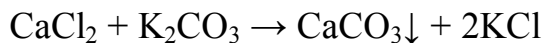
9. Взаємодія основ із солями.

Реакції між основами й солями можливі, якщо основа – луг, сіль – розчинна та утворена не лужним металом:



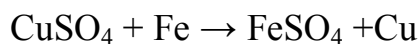
10. Взаємодія солей із солями.

Реакції між солями можливі, якщо обидві солі розчинні, а в результаті реакції утворюється нерозчинна сіль:



11. Взаємодія солей з металами.

Під час написання цих реакцій слід керуватися витискувальним рядом металів (див. п. 5):



Тема 2 Будова атома. Періодична система Д. І. Менделєєва

Будова атома

Велику роль у встановленні складної природи атома і розшифровці його структури відіграло відкриття і вивчення радіоактивності (явище випускання деякими елементами випромінювання, здатного проникати через речовини, іонізувати повітря, викликати засвічування фотографічних пластинок).

Вперше в 1896р. радіоактивність виявлена А. Беккерелем у сполук урану. Марія і П'єр Кюрі виявили радіоактивність і у з'єднань торія, а в 1898 р вони відкрили в складі уранових руд присутність двох нових р адіоактивних елементів – полонію і радію.

Досліди подружжя Кюрі показали, що атоми радію в процесі радіоактивного випромінювання розпадаються, перетворюючись в атоми інших елементів, зокрема, в атоми гелію. Згодом було встановлено, що іншим продуктом розпаду радію є інертний газ радон.

У 1903 р Дж. Томсон запропонував модель будови атома, згідно з якою атом складається з позитивного ядра і електронів.

Розвиваючи ці уявлення, Е. Резерфорд в 1911р. запропонував ядерну модель будови атома. Істотним кроком у розвитку уявлень про будову атома стала запропонована в 1913р. Н. Бором теорія, яка об'єднала, по суті, ядерну модель атома з квантовою теорією світла. Основні положення своєї теорії Бор сформулював у вигляді наступних постулатів:

- 1) електрон може обертатися навколо ядра тільки по деяким певним кругових орбітах (стаціонарним орбітам);
- 2) рухаючись по стаціонарній орбіті, електрон не випромінює електромагнітної енергії;
- 3) випромінювання відбувається при стрибкоподібному переході електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу.

У 1900р. М. Планк припустив, що промениста енергія випускається і поглинається тілами не безупинно, а дискретно. При цьому він визначив енергію кожної такої порції як

$$E=h*\nu \text{ (рівняння Планка),}$$

де ν – частота випромінювання; $h=6,626*10^{-34}$ Дж*с – постійна Планка.

Таким чином, згідно з визначенням Планка квант – це мінімальна порція електромагнітного випромінювання з певною частотою.

У 1905 р. А. Ейнштейн при вивченні явища фотоефекту дійшов висновку, що електромагнітна енергія існує тільки у формі квантів, а випромінювання являє собою потік неподільних матеріальних «частинок» - фотонів, енергія яких визначається рівнянням Планка. Фотон не є ні часткою, ні хвилею – йому властива корпускулярно-хвильова подвійність.

Атом будь-якого елементу складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів, в цілому ж атом – система електронейтральна. Атомне ядро складається з нуклонів: протонів (заряд +1, масове число 1) і нейтронів (заряд 0, масове число 1).

Заряд ядра, рівний порядковому номеру елемента в таблиці Д. І. Менделєєва, збігається з числом протонів: масове число ядра дорівнює сумарній кількості протонів і нейтронів. У одного елемента можливе існування атомів з різним масовим числом ядер – ізоотопів, тобто атомів з різною кількістю нейтронів і однаковим числом протонів.

Відповідно до сучасних уявлень, електрон має одночасно властивостями хвилі і частинки, тому для опису його поведінки не можна користуватися звичними характеристиками, такими як швидкість і траєкторія руху. Замість цього використовують повну енергію електрона (сума потенційної і кінетичної енергії) та ймовірність виявлення електрона в заданій області простору. Стан електрона в атомі характеризується хвильовою функцією, яка є рішенням хвильового рівняння Шредінгера. З математичного аналізу рівняння випливає

дискретність значень енергії електрона, моменту кількості орбітального руху та проекції цього моменту на виділений в просторі напрямок. Дискретність виражається квантовими числами: головним – n , орбітальним – l , магнітним – m_l . Четверте квантове число – m_s , називають спіновим. Хвильова функція при певних значеннях трьох квантових чисел (n, l, m_l) описує стан електрона, що знаходиться на атомній орбіталі (АО) (рис. 2.1).

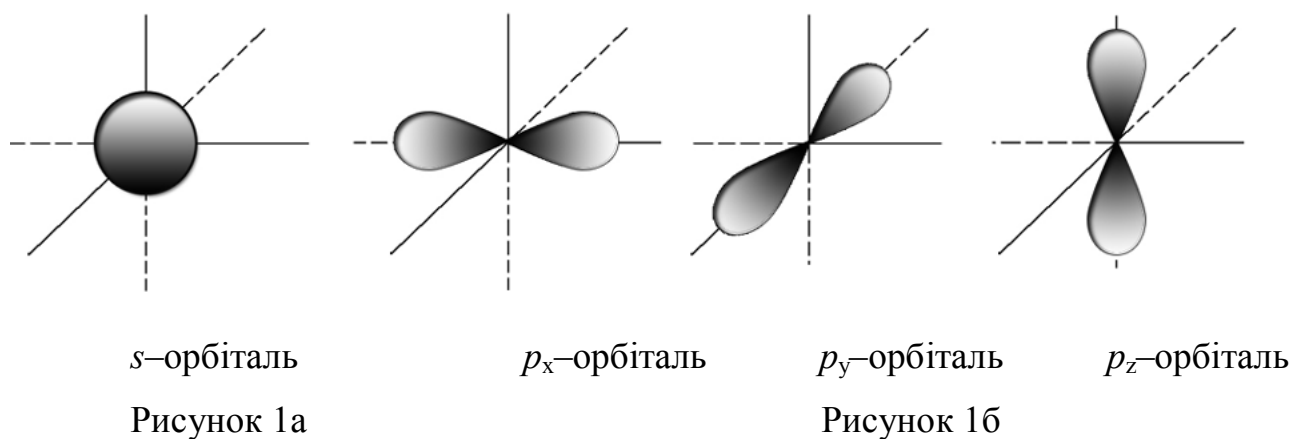


Рисунок 2.1 – Форма атомних орбіталей

Кожній АО відповідає область простору певного розміру, форми і орієнтації, рівноцінне поняттю електронної хмари. Електронна хмара не має чітких меж, в зв'язку з цим введено поняття граничної поверхні, тобто поверхні з рівною електронної щільністю, що обмежує об'єм, який включає 90% заряду і маси електрона. Форма і розмір граничної поверхні вважається формою і розміром електронної хмари.

Головне квантове число – n визначає енергію АО і номер енергетичного рівня, на якому знаходиться електрон (тобто допустимі рівні енергії електрона) і може приймати значення від одиниці до нескінченності.

Орбітальний квантове число – l визначає форму АО і енергетичний підрівень (тобто квантування витягнутості еліптичної орбіти) і може приймати значення від нуля до $n-1$.

Магнітне квантове число - m_l визначає просторову орієнтацію даної АО і частково її форму (тобто орієнтацію електронних хмар в просторі) і може приймати значення від $-l \dots 0 \dots +l$.

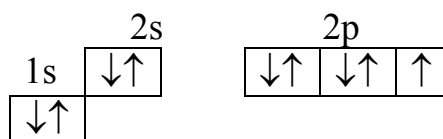
Значення орбітального квантового числа	0	1	2	3	4
Позначення	s	p	d	f	g

Електрони з однаковим значенням l утворюють підрівень. Підрівні позначають буквами s, p, d, f,... Перший енергетичний рівень має один підрівень, другий – два, третій – три, і т.д. Число енергетичних підрівнів дорівнює номеру даного енергетичного рівня, або значенню головного квантового числа n .

Спінове квантове число – m_s характеризує власний момент імпульсу (тобто обертання електрона навколо осі), і може приймати значення $\pm 1/2$.

Число АО в межах енергетичного підрівня визначається числовим значенням магнітного квантового числа $(2l + 1)$. Число АО в межах всього енергетичного рівня дорівнює сумі АО всіх його підрівнів.

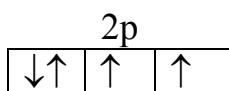
Будова атома фтору виражається електронною формулою $1s^2 2s^2 2p^5$ і електронно-графічною формулою:



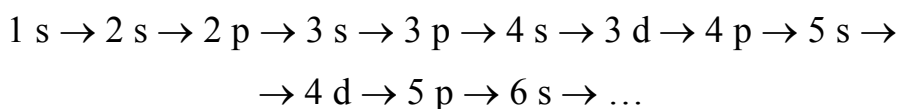
При заповненні АО діє принцип Паулі (або заборона Паулі), згідно з яким в атомі не може бути двох електронів, у яких всі чотири квантових числа однакові. Основним наслідком цього принципу є те, що на одній АО не може перебувати більше двох електронів. Стан електронів в атомі має відрізнятися значенням хоча б одного квантового числа. При переходах електронів з однієї орбіти на іншу атом поглинає або випромінює енергію.

Принцип Паулі визначає ємність (максимальне число електронів) енергетичних рівнів і підрівнів, яка відповідно дорівнює $2n^2$ або $2(2l+1)$ тобто подвоєному числу АО.

Заповнення енергетичних підрівнів підпорядковується правилу Хунда, згідно з яким стійкому стану атома відповідає такий розподіл електронів в межах енергетичного підрівня, при якому абсолютне значення сумарного спіна атома максимально. Наприклад, чотири валентних р - електрона атома кисню розміщуються в квантових комірках наступним чином:

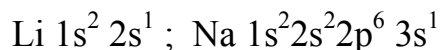


Закономірна послідовність заповнення енергетичних рівнів і підрівнів в атомах зі збільшенням порядкового номера елемента виражається правилами Клечковського, які називають правилом суми (головного та орбітального чисел) – $(n + l)$. Згідно з I-м правилом Клечковського, при зростанні заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей відбувається від орбіталей з меншим значенням суми головного і орбітального квантових чисел до орбіталей з більшим значенням цієї суми. При однаковому значенні цієї суми порядок заповнення електронами енергетичних підрівнів визначається другим правилом Клечковського: при однакових значеннях суми головного і орбітального квантових чисел заповнення орбіталей відбувається послідовно в напрямку зростання значення головного квантового числа. Таким чином першим заповнюється підрівень з меншим значенням n в цій сумі:

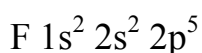


Правила Клечковського дозволяють заздалегідь передбачити появу в періодичній системі Д. І. Менделєєва рядів з d - елементами, а потім з f - елементами, які знаходяться між s- і p- елементами великих періодів.

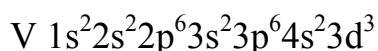
Належність елемента до електронного сімейства визначається характером заповнення енергетичних підрівнів: s- елементи – заповнення зовнішнього s- підрівня при наявності заповненого перед зовнішнього рівня двома або восьмома електронами, наприклад:



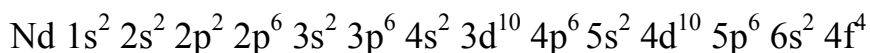
p- елементи - заповнення зовнішнього p- підрівня, наприклад:



d- елементи - заповнення перед зовнішнього d - підрівня, наприклад:



f- елементи - заповнення f- підрівня другого зовні рівня, наприклад:



Якщо на валентних енергетичних рівнях є вакантні АО, то при збудженні атома (отримання ними порції енергії) стає можливим «роз'єднання» валентних електронів, тобто їх переходи з тих підрівнів, де всі АО зайняті повністю ($\downarrow\uparrow$) або частково (\downarrow) на інші валентні підрівні того ж рівня, що мають незаповнені АО. При цьому з тих АО, які в основному (відповідному мінімальної енергії атома) стані були зайняті повністю, «йде» по одному електрону послідовно, тобто можливо кілька збуджених станів.

Періодичний закон і періодична система елементів Д. І. Менделєєва

Одним із способів зображення періодичної системи елементів є графічне (табличне) вираження періодичного закону хімічних елементів, так званий короткий варіант побудови періодичної системи.

На сьогодні існує 3 формулювання періодичного закону. Формулювання Д. І. Менделєєва. В цьому формулюванні за основу взята атомна маса хімічних елементів (простих речовин) і звучить воно так: *властивості речовин (хімічних елементів) змінюються періодично по мірі зростання атомних мас.*

Відповідно до цього формулювання атоми з однаковою атомною масою мають мати однакові властивості, а це не так (ізобари). Відповідно до цього

формулювання є порушення по місцю знаходження хімічних елементів у таблиці (Ar і K , Th і Pa , Te і I ,Co і Ni). А якщо врахувати явище ізотопії, то закон Менделєєва зовсім не відповідає його змісту. Проте, заслуга Д. І. Менделєєва полягає в тому, що він, на відміну від інших, прогнозував хімічні елементи, які в той час були невідомі.

Формулювання сучасне. Вперше застосували в американській літературі і на сьогодні воно найточніше. Хімічні властивості визначаються електронною будовою, тобто електрони приймають участь в хімічних процесах (зв'язок полярний і неполярний, окисно-відновні процеси, комплексні сполуки). Електрони теж є елементарними частинками, фізичними об'єктами дослідження, але крім цього в атомах є електрони, які зумовлюють хімічні властивості.

Таким чином, сучасне формулювання є таким: *Властивості елементів, особливо хімічні, змінюються періодично по мірі зростання порядкового номера.* Це пояснюється тим, що по мірі зростання порядкового номера періодично змінюється електронна будова.

Порядковий номер – це є величина, яка визначає місце хімічного елемента в періодичній системі. Таким чином порядковий номер визначає хімічні властивості елемента.

Хімічний елемент – це вид атомів з однаковою електронною будовою, яка визначає хімічні властивості. Електронна будова природно визначається зарядом ядра, тобто кількістю протонів, які входять до складу ядра. В ядрі, крім протонів є і нейтрони. Маса протона і нейтрона (нуклони) в хімії приймаються за одиницю – 1 а.о.м. Протони мають заряд +1 (умовно), нейтрони електрично нейтральні. Що стосується електронів, то маса кожного з них нескінченно мала, в хімії масою електрона нехтують.

Масове число – це сума протонів і нейтронів у ядрі: $A=Z+N$, де Z – сума протонів; N – сума нейтронів. Масове число повинно бути цілим. Маса одного нуклону = 1а.о.м. Маса атома визначається масою ядра і є цілим числом. Не

дивлячись на те, що маса окремих атомів є цілим числом, атомні маси хімічних елементів в абсолютній більшості є дробові числа.

В періодичній таблиці наведені не маси окремих атомів, а записані маси атомів хімічних елементів. Поняття «хімічний елемент» включає в собі декілька атомів з однаковою електронною будовою і тоді атомна маса хімічного елемента є середньою масою всіх атомів.

Зміна розміру атомів по періодичній системі

Для визначення розміру атома існують спеціальні одиниці Ангстрєми.

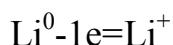
$$1\text{A}=10^{-8}\text{см}=10^{-10}\text{м}$$

Існує також інша одиниця для розміру атома - нанометр.

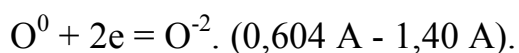
$$1\text{ нм}=10^{-9}\text{м}. 10\text{A}=1\text{нм}$$

Наприклад: атом Феруму має розмір (атомний радіус) 1,241 А. Fe (1,24 А), Li (1,52 А), Cs (2,655 А).

Якщо атом переходить в іон, то розмір буде збільшений або зменшений. Якщо відбувається окислення атома (атом віддає електрон) тобто перетворюється в катіон, то розмір буде зменшуватися



А якщо атом приймає електрони і перетворюється в аніон, то розмір його збільшується



По періодах при переході від першого елементу до наступних *розмір атома зменшується* тому що збільшується заряд ядра при однаковій кількості енергетичних рівнів. В другому і третьому періоді зменшення розмірів атомів спостерігається на протязі 8 елементів. У IV та V періодах зменшення атомного радіусу спостерігається на протязі 18 елементів, у V – також, у VI періоді – на

протязі 32 елементів. В цей період включаються 14 лантаноїдів. І тоді на протязі 14 лантаноїдів буде відбуватися зменшення розмірів атомів, тобто відбувається так би мовити стиснення атомів. Це явище зменшення розміру атомів лантаноїдів називається лантаноїдне стиснення. Для лантаноїдів і актиноїдів це стиснення називається f – стиснення (4f, 5f).

Лантаноїдне стиснення сильно впливає на розмір атомів хімічних елементів, які йдуть після них. В першу чергу сильно заниженим буде розмір Hf. Тому після лантаноїдів ідуть благородні метали (платинові) Pt, Au, які є пасивними (бо малий розмір атомів).

Розмір атомів змінюється також *по підгрупах*. В головних підгрупах *розмір атомів збільшується*, тому що збільшується кількість енергетичних рівнів. Розмір атома повинен був би зменшитись за рахунок збільшення заряду ядра (3Li, 87Fr). Але при збільшенні кількості енергетичних рівнів виникає *ефект екранування ядра*, що приводить до збільшення розміру.

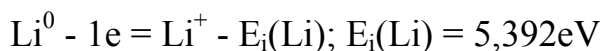
В побічних підгрупах розмір атома збільшується при переході від першого до другого елемента Ti, Zr, Hf, а при переході від другого до третього розмір атомів не змінюється, бо це компенсується лантаноїдним стисненням. Відповідно, Hf більш пасивний, ніж Zr, бо у гафнію заряд більший, а розмір такий як у цирконію.

Енергетичні характеристики хімічних елементів

Кількісними характеристиками активності хімічних елементів є наступні енергетичні характеристики, які розраховуються на один моль атомів в одиницях енергії (eV- електрон вольт):

- енергія іонізації;
- енергія спорідненості до електрона;
- електронегативність.

Енергія іонізації (E_i) – це енергія, яка витрачається для того, щоб відірвати електрон від нейтрального атома. Розглянемо на прикладі елементів II періоду.

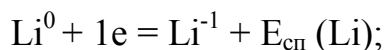


Цей процес реальний в хімічних реакціях, тому що Li має ступінь окисації +1. $\text{F}^0 - 1e = \text{F}^+ - E_i(\text{F}); E_i(\text{F}) = 17,42\text{eV}$.

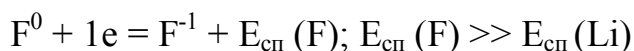
Цей процес не є хімічним, тому що F у сполуках ніколи плюсом не буває. Цей процес не природний для хімічних реакцій, а фізично можна поміряти (в іонізаційних трубках).

Енергія іонізації металів менша, ніж енергія іонізації неметалів, тому що метали – це ті елементи, які віддають електрони, а неметали – ті, які їх приєднують. По величині енергії іонізації можна характеризувати активність металу: чим менша енергія іонізації, тим більш активний метал.

Що стосується неметалів, то їх активність вимірюють по *енергії спорідненості* ($E_{\text{сп}}$) до електрона – показує, скільки виділяється енергії в результаті приєднання одного електрону до нейтрального атома.



Процес відновлення атомарного атома Li не є природним. Практично не відбувається, тому що $E_{\text{сп}}(\text{Li}) \sim 0$.



Фтор дуже енергійно приєднує електрони і в нього велике значення спорідненості до електрона.

По величині спорідненості можна характеризувати активність неметалів: чим більша спорідненість, тим сильніші неметалічні властивості, тим сильніший буде окисник.

Таким чином активність металів визначається енергією іонізації, а активність неметалів визначається енергією спорідненості до електрона.

Але поряд з металами і неметалами існують проміжні хімічні елементи, для яких можна застосовувати і енергію іонізації, і енергію спорідненості. Загальною енергетичною характеристикою в цьому випадку є та, яка об'єднує енергію іонізації і енергію спорідненості до електрону – це і є електронегативність (E_H).

Електронегативність є характеристикою для всіх хімічних елементів, вона представляє собою суму абсолютних величин енергії іонізації і енергії спорідненості до електронів:

$$E_H = E_i + E_{\text{сп}}$$
$$E_H(\text{Li}) = E_i(\text{Li}) + E_{\text{сп}}(\text{Li}) = 5,392\text{eV}$$
$$E_H(\text{F}) = 17,42\text{eV} + E_{\text{сп}}(\text{F})$$

E_H металів як правило значно менша, ніж неметалів. Вона включає величину E_i , яка показує на скільки легко або важко атом віддає електрон. $E_{\text{сп}}$ показує, як енергійно атом приєднує електрони.

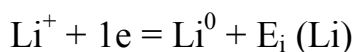
Для зручності електронегативність літію умовно приймають за 1. Якщо брати F, то він має найбільшу із усіх елементів електронегативність, яка дорівнює 4. Метали більш активні ніж Li мають електронегативність менші за 1. Наприклад у Cs=0,7.

Розмір атомів повністю зв'язаний з електронегативністю і є оберненими величинами до електронегативності. Наприклад F має найбільшу електронегативність і найменший атомний радіус. А у Cs найбільший атомний

радіус і найменша E_H . E_H елементів II періоду змінюється пряmolінійно від Li до F.

i	e					
,0	,5	,0	,5	,0	,5	,0

Поняття енергії іонізації, $E_{сп}$, E_H не застосовується для гелію, аргону і неону. Не плутати E_i та $E_{сп}$ як однакові величини зворотних процесів.



Процес 1 і процес 2 – це зворотні процеси і для них енергії будуть однакові, але з оберненим знаком. Що стосується спорідненості до електрона, то у випадку процесу 2 електрон приєднується до атома, а не до іону. Електронегативність водню =2,2.

Основні закономірності періодичної системи

1. У малих періодах із зростанням відносних атомних мас елементів спостерігається поступове послаблення металічних і наростання неметалічних властивостей.

2. У великих періодах спостерігається деяка періодичність у зміні властивостей всередині самих періодів. У парних рядах великих періодів металічні властивості елементів послаблюються повільно, в результаті всі елементи парних рядів – метали. У непарних рядах великих періодів властивості елементів змінюються так само, як і в елементів малих періодів: металічні властивості послаблюються, а неметалічні – посилюються.

3. Особливу подібність властивостей виявляють елементи, розміщені всередині великих періодів, наприкінці кожного парного ряду. Це так звані

тріади: Ферум – Кобальт – Нікель, що утворюють родину Феруму, і дві інші: Рутеній – Родій – Паладій та Осмій – Іридій – Платина, що утворюють родину платинових металів (платиноїдів). Виділяють ще родину лантаноїдів (14 елементів шостого періоду) і родину актиноїдів (14 елементів сьомого періоду). Елементи кожної з цих родин за властивостями дуже подібні між собою.

4. У групах у міру зростання відносних атомних мас елементів їх металічні властивості посилюються, а неметалічні – послаблюються (в елементів побічних підгруп бувають винятки).

5. У періодичній системі посилення металічних властивостей елементів у групах зверху вниз і послаблення їх у періодах зліва направо зумовлюють появу діагональної подібності. Так, Берилій більше подібний до Алюмінію, ніж до Магнію, а Бор – до Силіцію, ніж до Алюмінію (див. періодичну систему).

6. У періодах валентність елементів зростає: у малих періодах – від 1 до 8, у великих періодах – двічі, що й дало Д. І. Менделєєву підставу розмістити елементи великих періодів у два ряди.

7. У групах валентність елементів, як правило, відповідає номеру групи. Деякі елементи побічних підгруп можуть виявляти й іншу валентність. Так, Купрум – елемент I групи побічної підгрупи – утворює оксиди Cu_2O і CuO та гідроксиди CuOH та $\text{Cu}(\text{OH})_2$, де валентність Купруму дорівнює 1 і 2.

8. Елементи перших трьох груп – метали, вони легких сполук з Гідрогеном не утворюють. Це характерно для елементів головних підгруп IV–VII груп. При цьому валентність елемента дорівнює різниці між числом 8 і номером групи, в якій розміщується елемент.

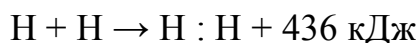
Утворення та типи хімічних зв'язків

Теорія будови атома крім властивостей елементів пояснила процес утворення молекул, а також природу хімічного зв'язку. Під хімічним зв'язком

слід розуміти силу, яка діє між атомами і забезпечує сполучення їх у молекулу або кристал.

Хімічний зв'язок – це наслідок взаємодії електронів та ядер атомів, що приводить до зменшення енергії системи.

Якщо під час сполучення двох атомів утворюються спільні пари електронів, що обертаються у полі ядер обох атомів, то такий зв'язок називається **ковалентним**. Ковалентний зв'язок характеризується поляризованістю, насичуваністю та направленістю. Природа ковалентного зв'язку проявляється в особливій квантово-механічній взаємодії електронів, що забезпечує утримання атомів. Так, атоми Гідрогену в молекулі водню зв'язані між собою доцентровим електронним зв'язком.



Квантово-механічний розрахунок молекули водню був використаний для пояснення механізму утворення хімічного зв'язку в складніших молекулах і дав поштовх для розвитку теорії хімічного зв'язку, що дістала назву метод валентних зв'язків (ВЗ).

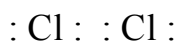
Основу методу валентних зв'язків становлять такі положення:

1. Ковалентний зв'язок утворюється двома електронами з протилежно направленими спінами; спільна пара електронів належить обом атомам.
2. Міцність ковалентного зв'язку визначається мірою перекривання електронних хмар атомів, між якими виникає зв'язок: чим повніше перекриваються електронні хмари, тим міцніший зв'язок.

Ковалентний зв'язок утворюється переважно при сполученні атомів неметалів. Розрізняють ковалентний неполярний та ковалентний полярний зв'язок. Внаслідок взаємодії атомів з однаковою електронегативністю утворюються молекули з **ковалентним неполярним зв'язком**.

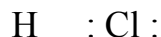
Такий зв'язок існує в молекулах простих речовин.

.. ..



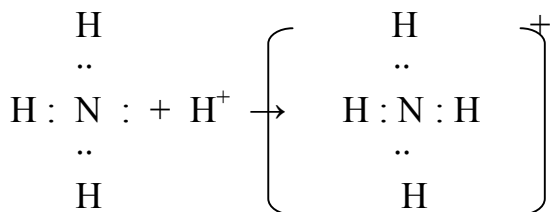
Внаслідок взаємодії атомів, значення електронегативності яких відрізняються, але не різко, загальна електронна пара зміщується до більш електронегативного атома. Так утворюється **ковалентний полярний зв'язок**.

..

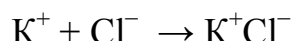


..

До ковалентних зв'язків повною мірою належать і ті зв'язки, які утворені **донорно-акцепторним механізмом**, наприклад у йона амонію.



Йонний зв'язок утворюється внаслідок взаємодії атомів, які різко відрізняються один від одного електронегативністю.



Притягування електронів одного атома атомом іншого приводить до утворення позитивно і негативно заряджених йонів із стійкими електронними оболонками. Ці йони взаємно притягуються між собою. Характерною особливістю йонного зв'язку є його ненасичуваність і ненаправленість.

Водневий зв'язок утворюється між атомом Гідрогену однієї молекули та атомом дуже електронегативного елемента (O, N, F) іншої молекули (HF, NH₃, H₂O). Водневий зв'язок значно слабший, ніж йонний, або ковалентний зв'язок, але сильніший, ніж звичайна міжмолекулярна взаємодія.

Металічний зв'язок утворюється внаслідок взаємодії відносно вільних електронів з йонами металів. Цей тип зв'язку характерний для простих речовин- металів. Суть процесу утворення металічного зв'язку полягає в тому, що атоми металів легко віддають ковалентні електрони і перетворюються в позитивно заряджені йони. Відносно вільні електрони, які відірвалися від

атомів, переміщуються між позитивними йонами металів. Між ними виникає металічний зв'язок, тобто електрони ніби цементують позитивні йони кристалічної решітки металів.

Тема 3 Хімічна кінетика. Каталіз

Основні поняття хімічної кінетики

Розділ хімії, що вивчає швидкість перебігу різних хімічних реакцій, називається хімічною кінетикою. До основних понять хімічної кінетики відносять такі: швидкість хімічної реакції, механізм реакції, кінетичне рівняння, каталіз, порядок і молекулярність реакції. Хімічна кінетика вивчає як гомогенні, так і гетерогенні реакції. Гомогенними називаються реакції, що відбуваються в однорідному середовищі (гомогенній системі), наприклад в газоподібній суміші або в рідкому розчині. Гетерогенними називаються реакції, що відбуваються в неоднорідному середовищі (гетерогенній системі) – між речовинами, які перебувають у різних фазах (твердій і рідкій, газоподібній і рідкій тощо). Хімічна взаємодія в цьому разі відбувається на межі поділу фаз. Фаза – це частина системи, відокремлена від інших її частин поверхнею поділу, в разі переходу через яку властивості змінюються стрибкоподібно.

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

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

$$v = \left(\frac{1}{V} \right) dn/d\tau$$

де V – об'єм, n – кількість речовини, τ – час.

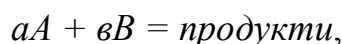
Враховуючи, що $n/V = c$, швидкість гомогенних реакцій можна записати так:

$$v = dn/d\tau$$

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

Залежність швидкості реакції від концентрації. Закон діючих мас

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



(де a і b стехіометричні коефіцієнти), дорівнює:

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

де k – коефіцієнт пропорційності, що називається константою швидкості реакції.

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

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

швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам.

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

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

Це рівняння називається кінетичним рівнянням.

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

Розглянемо застосування закону дії мас на прикладі.

Приклад .

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

Розв'язання

Для газів концентрація речовин прямо пропорційна тиску.

Згідно з законом діючих мас $V = k \cdot C(\text{H}_2)^2 \cdot C(\text{O}_2)$.

Позначимо початкові концентрації водню – a ; кисню – b .

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

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

$$V_2 = k \cdot (2a)^2 \cdot (2b) = 8ka^2b.$$

$$V_2/V_1 = 8ka^2b/ka^2b = 8,$$

тобто швидкість зросте в 8 разів.

Залежність швидкості реакції від температури

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

при підвищенні температури системи на коліні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2–4 рази.

Правило Вант-Гоффа можна виразити співвідношенням:

$$V_{T+10}/V_T = \gamma = 2-4, \quad \text{якщо} \quad \text{температура}$$

змінюється не на 10 K, то користуються рівнянням:

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

де γ – температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції. Правило Вант-Гоффа є приблизним правилом, використання його обмежено помірними температурами. Розглянемо приклад розв’язання задачі на використання правила Вант-Гоффа.

Приклад

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

Розв’язання

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

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

перевищує деяку величину. Розподіл молекул за кінетичними енергіями в газовому стані дається розподіленням Максвелла.

Невелика кількість молекул мають енергію значно більшу ніж середня, та частина молекул має меншу енергію по зрівнянню з середньою. Активними є молекули, енергія яких перевищує значення E^* . При підвищенні температури на 10 градусів в 2-4 рази збільшується кількість «активних» молекул.

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

$$k = A \cdot e^{-E(\text{акт})/(RT)}$$

де k – константа швидкості реакції, A – константа для кожної реакції, e – основа натурального логарифма, $E_{\text{акт}}$ – енергія активації, R – газова стала, T – температура.

Енергія активації – це надлишкова енергія в порівнянні з середньою, яку повинні мати реагуючі частинки, щоб їхні зіткнення спричинили хімічні взаємодії. На рис. 1 енергія активації представляє собою різницю між E^* і $E_{\text{сер.}}$. Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин та присутності каталізатора. Розглянемо приклад розв’язання задачі на використання рівняння Арреніуса.

Приклад

Як зросте швидкість реакції при підвищенні температури з 400 до 450 К, якщо відомо, що енергія активації цієї реакції дорівнює 30 кДж/моль?

Розв’язання

Запишемо рівняння Арреніуса для двох температур.

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

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

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

Після логарифмування будемо мати:

$$\ln(k_{450}/k_{400}) = (-30000/8.314) \cdot (1/450 - 1/400)$$

Каталіз. Інгібітори горіння

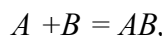
Швидкість реакції можна змінити введенням в реакційну суміш спеціальних речовин. Речовини, які прискорюють швидкість реакції, але не витрачаються в результаті її перебігу, називаються каталізаторами (позитивними каталізаторами). Речовини, які сповільнюють швидкість реакції, називаються інгібіторами (негативними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

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

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

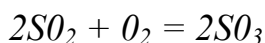
Механізм дії каталізатора може бути різним, але найчастіше каталізатор вступає у взаємодію з однією з реагуючих речовин з утворенням проміжних сполук і цим самим спрямовує процес по новому реакційному шляху.

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



Константа рівноваги

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



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

$$V_1 = K_1[SO_2]^2[O_2],$$

швидкість зворотної реакції

$$V_2 = K_2[SO_3]^2,$$

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

$$K, [SO_2]^2 [O_2] = K_2 [SO_3]^2$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2][O_2]}$$

Відношення K_1 до K_2 є також сталою величиною, тому останнє рівняння можна записати так:

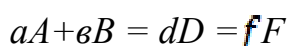
$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2][O_2]}$$

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

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

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

В загальному випадку для реакції:



де [] позначають рівноважну концентрацію

Для будь якої реакції константу рівноваги можна записати:

$$K = \frac{PS_{\text{кінц}}^v}{PS_{\text{почат}}^v}$$

де $PS_{\text{кінц}}^v$, та $PS_{\text{почат}}^v$ – добуток концентрацій кінцевих та початкових речовин

в ступенях що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

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

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

Задача 1

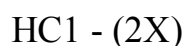
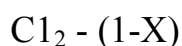
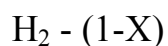
Вихідні концентрації хлору та водню в реакції синтезу хлороводню складалі 1 моль/л. Визначити рівноважну концентрацію хлороводню після досягнення стану рівноваги. Константа рівноваги для цієї реакції дорівнює 4.

Розв'язання

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

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

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



Підставимо ці концентрації в вираження для константи рівноваги.

$$K = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]} = \frac{(2X)^2}{(1-X)(1-X)} = 4, \quad \text{звідси } x = 0.5, 1-x = 0.5, 2x = 1.$$

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

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

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

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

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

Задача 2

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

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

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

$$\Delta G^{\circ}_{x.p.} = 2 \Delta G^{\circ} f(NH_3) - \Delta G^{\circ} f(H_2) - 3 \Delta G^{\circ} f(H_2) = 2 (-16,7) = -33,4 \text{ кДж/моль}$$

3. Розрахуємо константу рівноваги.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K, \quad \ln K = -\Delta G^{\circ} / RT = 33,4 \cdot 10^3 / (8,314 \cdot 298) = 13,4; \quad K = 10^{13,4}$$

Зміщення рівноваги. Принцип Ле-Шательє

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

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

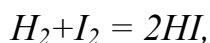
якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, подіяти ззовні, то в системі відбуватимуться зміни, що послаблюють або знищують цю дію.

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

Вплив концентрації на стан рівноваги

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

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

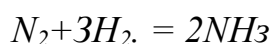


що перебуває у стані рівноваги за певних температури й тиску, спричинить зростання швидкості прямої реакції, а швидкість зворотної реакції не зміниться, внаслідок чого рівновага порушиться. Зростання швидкості прямої реакції зумовить зменшення концентрацій водню і пари йоду, що, в свою чергу, приведе до сповільнення прямої реакції. Водночас концентрація HI збільшуватиметься, що спричинить прискорення зворотної реакції. Через деякий час знову встановиться стан хімічної рівноваги – швидкості прямої і зворотної реакцій зрівняються, при цьому концентрація HI стане вищою, а концентрація I_2 — нижчою, ніж до добавляння H_2 .

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

Вплив тиску на стан рівноваги.

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



в стані рівноваги швидкості прямої v_1 і зворотної v_2 реакцій становитимуть

$$v_1 = k_1[N_2][H_2]^3, \quad v_2 = k_2[NH_3]^2$$

Підвищення тиску вдвічі (за сталої температури) зумовить зменшення об'ємів вдвічі, що приведе до збільшення концентрацій реагуючих речовин в два рази. У перший момент після підвищення тиску концентрації газів у системі матимуть значення: $2[H_2]$; $2[N_2]$;

$2[NH_3]$, а швидкості прямої / зворотної реакцій дорівнюватимуть

$$v_1^I = k_1 2[N_2] (2[H_2])^3 = 16[N_2][H_2]^3 = 16v_1,$$

$$v_2^I = k_2 (2[NH_3])^2 = 4 k_2 [NH_3]^2 = 4v_2,$$

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

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

Вплив температури на стан рівноваги

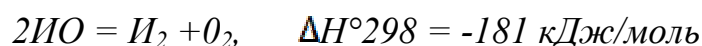
Згідно з принципом Ле-Шательє під час нагрівання системи, що перебуває в стані рівноваги, остання зміщується в бік того з двох протилежно напрямлених процесів, який супроводжується поглинанням теплоти. Природно, що зниження температури зумовлює протилежний результат: рівновага зміщується в бік того процесу,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

Напрямок зміщення рівноваги внаслідок зміни температури визначається знаком теплового ефекту, ступінь зміщення рівноваги – абсолютною величиною теплового ефекту. Чим більше ДД тим значніший вплив

температури, і, навпаки, якщо величина ΔH близька до нуля, то зміна температури практично не впливає на стан рівноваги. Наприклад, рівновага реакції розкладу карбонату кальцію



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

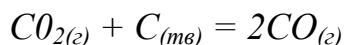


зміщуються вліво.

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

Рівновага в гетерогенних системах

Для гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги, аналогічно виразу закону дії мас, входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазі. Тому для реакції



вираз константи хімічної рівноваги запишеться так:

$$K = [CO]^2 / [CO_2].$$

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

Фазова рівновага

Фазою називається сукупність всіх однорідних частин системи, що мають однаковий склад і однакові властивості та відділені від інших частин системи поверхнею розділу. Наприклад, якщо у воді розчинити цукор ми будемо мати однофазну систему яка представляє собою розчин цукру у воді. Якщо, частина цукру не розчиниться у воді, то буде двофазна система яка складається з двох фаз: розчину цукру у воді та кристалів цукру. Перша система буде гомогенною,

друга – гетерогенною. В другій системі між кристалами цукру та молекулами цукру в розчині через деякий час встановиться фазова рівновага: кількість молекул цукру що переходять в розчин буде дорівнювати кількості молекул, що осідають на поверхні кристалів цукру.

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

Речовини можуть існувати в трьох агрегатних станих: газоподібному, рідкому та твердому. Кожне агрегатне становище однієї речовини складає окрему фазу. Між різними агрегатними станами однієї речовини через деякий час може встановитися рівновага.

Відомо, що вода здатна випаровуватись за будь-яких температур. Цей процес може тривати доти, доки встановиться рівновага (простір стає насиченою паром). Кожній температурі відповідає певний частковий тиск (пружність) утвореної над водою пари незалежно від того, який газ перебуває над водою.

Під час нагрівання води на повітрі пружність її пари зростає доти, доки досягне атмосферного тиску (101,3 кПа.) (рис. крива *OB*) при цьому вода закипає (100 °C). Під час кипіння випаровування відбувається не тільки з поверхні, а й з усієї маси води. Якщо вода перебуває під тиском нижчим, ніж атмосферний, вона закипає за нижчої температури. Випаровування відбувається з поверхні льоду, так само, як і з поверхні рідкої води. Ось чому товщина шару снігу в морозну погоду зменшується. Із зниженням температури спостерігається зниження пружності пари над льодом (див. рис. 3.1, відрізок *OA*). Температура танення льоду залежить від тиску (крива *OC*). Точка *O*, якій відповідає рівновага трьох агрегатних станів води, називається потрійною. Діаграма, що відображає стан речовини залежно від умов, називається діаграмою стану. Діаграма стану води (див. рис. 3.1) розділена на

три частини: рідка вода, лід, пара. Діаграма показує стани води, які термодинамічно стійкі за певних значень температури і тиску.

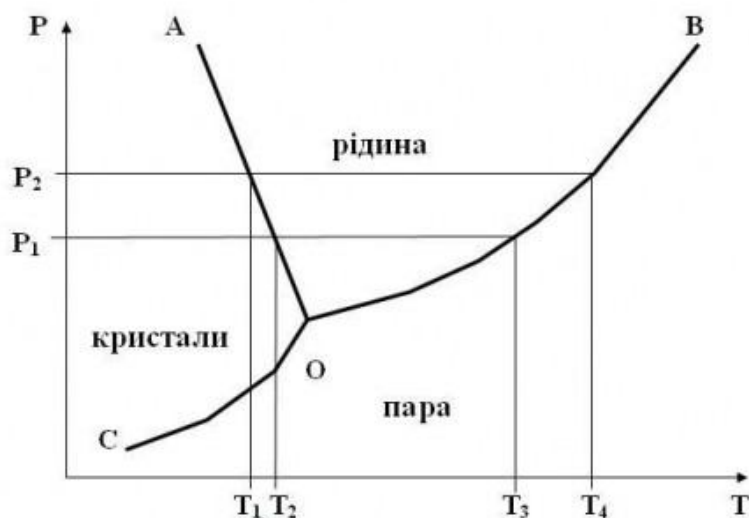


Рисунок 3.1 – Діаграма стану води

ТЕМА 4 РОЗЧИНИ. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА І КЛАСИФІКАЦІЯ РОЗЧИНІВ, СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ СКЛАДУ РОЗЧИНІВ. ВЛАСТИВОСТІ РОЗБАВЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Загальна характеристика і класифікація розчинів

Розчином називають гомогенну термодинамічно стійку систему змінного складу, що утворюється з двох або більше компонентів. Розчин складається з розчиненої речовини і розчинника. Зазвичай розчинником вважають той компонент, який в чистому вигляді існує в тому ж агрегатному стані, що і отриманий розчин. Наприклад, у разі водного розчину солі, розчинником є вода. Якщо обидва компоненти до розчинення знаходилися в однаковому стані, то розчинником вважають компонент, що знаходиться в більшій кількості. Залежно від агрегатного стану розчиненої речовини і розчинника, розчини бувають газоподібні, тверді й рідкі.

Газоподібні розчини – це суміш газів (наприклад, повітря). До *твердих розчинів* відносять сплави металів. *Рідкі розчини* утворюються при розчиненні

газоподібних, рідких або твердих речовин у рідкому розчиннику. Найбільш практичного значення набувають рідкі розчини, які діляться на *насичені, ненасичені і пересичені*.

Насичений розчин – це такий розчин, який може невизначено довго залишатися в рівновазі з твердою фазою речовини, що розчиняється. Тобто, в насиченому розчині встановлюється рівновага між речовиною в розчині і речовиною в осаді. Швидкість розчинення речовини дорівнює швидкості його кристалізації.

Ненасичений розчин – розчин з меншою концентрацією розчиненої речовини, ніж в насиченому розчині. *Пересичений розчин* містить більше розчиненої речовини, ніж насичений за даної температури. Ця система термодинамічно нестійка. Пересичений розчин не може співіснувати зі своєю твердою фазою. Якщо внести до пересиченого гомогенного розчину кристал розчиненої речовини, то починається процес кристалізації речовини.

Мірою розчинності речовини за певних умов є концентрація її насиченого розчину. Розчинність різних речовин у воді різна. Вона залежить від полярності молекул, присутності інших речовин, температури, тиску (для газів). Якщо в 100 г води розчиняють більш 10 г речовини, то вважають, що речовина добре розчинна, якщо менше 1 г – малорозчинна, а якщо менше 0,01 г – речовина практично нерозчинна.

На практиці необхідно вміти готувати розчини різної концентрації, за результатами аналізу виражати концентрацію розчину і переходити від одного способу вираження концентрації до іншого, а також, знаючи розчинність речовини в певних умовах, оцінювати можливість існування розчинів заданої концентрації і виділяти речовини з найменшими втратами.

Способи вираження складу розчину

Концентрація розчиненої речовини (не розчину!) - це величина, яку вимірюють кількістю або масою розчиненої речовини, що міститься у певній масі чи об'ємі розчину або розчинника.

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

Існують різні способи чисельного вираження складу розчинів.

Масова частка речовини в розчині – $\omega(X)$ – це відношення маси розчиненої речовини $m(X)$, що міститься в розчині, до загальної маси цього розчину $m_{\text{р-ну}}$:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}} \text{ або } \omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\%.$$

Одиниця вимірювання – відносна. Допускається виражати масову частку речовини у частках одиниці або відсотках. $\omega(X)$ в % називають також відсотковою (процентною) концентрацією, яка вказує масу речовини в грамах, що міститься у 100 г розчину.

Молярна концентрація речовини X у розчині – $c(X)$ – кількість моль речовини, що міститься в 1 л (або дм^3) розчину; виражається у моль/л, моль/ дм^3 ; дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$, що міститься в розчині, до об'єму цього розчину ($V_{\text{р-ну}}$):

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ну}}} \text{ (моль/л)}$$

Молярна концентрація еквівалента або нормальна концентрація речовини X у розчині – $c(\frac{1}{z} \cdot X)$.

У хімії широко користуються поняттям еквівалента та фактора еквівалентності.

Еквівалентом називають реальну або умовну частинку речовини X, яка може приєднувати, вивільнювати або бути будь-яким іншим чином еквівалентна одному іону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції.

Під умовною частинкою розуміють як реально існуючі частинки (молекули, іони, електрони), так і долі таких частинок (наприклад, 1/2 іону) або їх групи. Кількість речовини еквіваленту є *моль*.

Фактор еквівалентності $f_{\text{екв.}}(X)$ – це число, яке позначає, яка доля реальної частинки речовини X еквівалентна одному іону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції. Фактор еквівалентності розраховують на основі стехіометрії даної реакції.

$f_{\text{екв.}}(X) = 1/z$, де z – основність кислоти або кислотність основи даної кислотно-основної реакції, або кількість електронів, що приймають участь у даній окисно-відновній реакції. Молярну масу еквівалента речовини X ($M(\frac{1}{z} \cdot X)$) вимірюють добутком фактора еквівалентності на молярну масу речовини X :

$$M(\frac{1}{z} \cdot X) = f_{\text{екв.}}(X) \cdot M(X) = \frac{1}{z} \cdot M(X).$$

Одиниця вимірювання молярної маси еквівалента – г/моль.

Молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) – $c(\frac{1}{z} \cdot X)$ – кількість моль еквівалентів речовини, що міститься в 1 л (або дм^3) розчину, виражається у моль/л, моль/дм³; дорівнює відношенню кількості моль еквівалентів речовини $n(\frac{1}{z} \cdot X)$, що міститься в розчині до об'єму цього розчину ($V_{\text{р-ну}}$):

$$c(\frac{1}{z} \cdot X) = \frac{n(\frac{1}{z} \cdot X)}{V_{\text{р-ну}}} \text{ (моль/л)}.$$

Молярна концентрація і молярна концентрація еквівалента пов'язані співвідношенням:

$$c(\frac{1}{z} \cdot X) = z \cdot c(X).$$

Молярну концентрацію еквівалента виражають у моль/л і позначають літерою «н». Основна перевага цих (0,1 н; 0,01 н і т.д.) розчинів полягає в тому, що розчини однакової концентрації реагують між собою в однакових об'ємних співвідношеннях. Так, для нейтралізації 1 л 1н розчину хлоридної кислоти потрібно точно 1 л 1н розчину гідроксиду натрію, оскільки кожен із цих розчинів містить по одному еквіваленту речовини в 1 л.

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

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_2}{c_1} \text{ або } c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2.$$

За цією залежністю можна не тільки обчислювати об'єми розчинів, які необхідні для проведення реакції, а й за об'ємами розчинів, що беруть участь у реакції, знаходити їхні концентрації.

Моляльність розчиненої речовини в розчині – $b(X/Y)$ – кількість моль речовини X, що міститься в 1 кг розчинника Y; дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$ (моль), що міститься у розчині, до маси розчинника $m(Y)$ (кг) цього розчину. Форма запису:

$$b(X/Y) = \frac{n(X)}{m(Y)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(Y)} \text{ (моль/кг)}$$

Наприклад, моляльність HCl у водному розчині записують так:

$$b(\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{HCl})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} \text{ (моль/кг)}.$$

Титр розчину $T(X)$ – концентрація розчину, яка показує кількість розчиненої речовини у г, що міститься у 1 мл розчину:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{\text{р-ну}}} \text{ (г/мл)}.$$

Використання тієї чи іншої концентрації для характеристики розчину визначається класом точності. Масова частка (процентна концентрація) досить груба, тому використовується для приготування розчинів при обробці води. Результати аналізу води виражаються точними концентраціями (молярною, молярною концентрацією еквівалента, титром).

Властивості розбавлених водних розчинів

Деякі фізичні властивості розбавлених розчинів залежать від числа розчинених частинок в розчині, а не від їх хімічного складу. Оскільки такі властивості обумовлені колективним впливом розчинених частинок, їх прийнято називати колігативними – від латинського *colligatus*, що означає збирати. Колігативні властивості розчинів залежать лише від концентрації розчиненої речовини і природи розчинника, але не залежать від природи розчиненої речовини. Колігативні властивості можуть повною мірою виявлятися тільки в ідеальних розчинах. Ідеальними називають розчини, в яких не відбувається хімічних реакцій між компонентами, а сили міжмолекулярної взаємодії між усіма молекулами однакові. Утворення ідеальних розчинів не супроводжується тепловим ефектом і кожен компонент веде себе незалежно від інших компонентів. До ідеальних розчинів за своїми властивостями наближаються лише дуже розбавлені розчини неелектролітів.

До колігативних властивостей відносяться: зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином, зниження температури замерзання й підвищення температури кипіння розчинів, а також осмотичний тиск.

Температура кипіння розчину вища, ніж температура кипіння чистого розчинника. Різниця між температурами кипіння розчину T'_K і розчинника T''_K називається підвищенням температури кипіння розчину і позначається як ΔT_K :

$$\Delta T_K = T'_K - T''_K .$$

Температура замерзання (кристалізації) розчину нижча, ніж температура замерзання (кристалізації) чистого розчинника. Різниця між температурами замерзання розчинника T_3'' і розчину T_3' називається зниженням температури замерзання розчину і позначається як ΔT_3 :

$$\Delta T_3 = T_3'' - T_3'.$$

Залежність між підвищенням температури кипіння, пониженням температури замерзання і концентрацією розчиненої речовини визначають за законом Рауля, який математично виражається формулою:

$$\Delta T_3 = K \cdot b(X/Y), \quad \Delta T_K = E \cdot b(X/Y),$$

де E – ебуліоскопічна стала (для води $E = 0,52$),

K – кріоскопічна стала (для води $K = 1,86$),

$b(X/Y)$ – моляльність розчиненої речовини в розчині.

Осмотичний тиск розчину визначають за законом Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = c(X) \cdot R \cdot T \cdot 1000, \text{ Па},$$

де $c(X)$ – молярна концентрація речовини X , моль/л;

$R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ – газова стала;

T – температура.

Для розведених розчинів електролітів необхідно користуватися формулами

$$\Delta T_K = iE \cdot b(X/Y), \quad \Delta T_3 = iK \cdot b(X/Y), \quad P_{\text{осм}} = ic(X) \cdot R \cdot T \cdot 1000 \text{ Па},$$

де i – ізотонічний коефіцієнт, який визначають за формулою

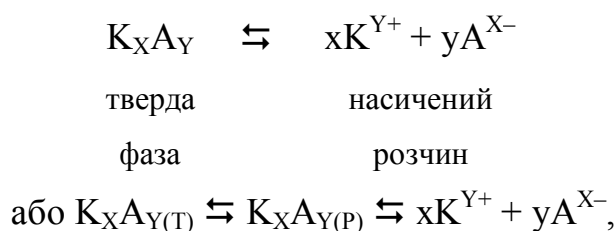
$$i = 1 + \alpha(k - 1),$$

де k – кількість іонів, яка утворюється при дисоціації однієї молекули електроліту;

α – ступінь дисоціації електроліту.

Добуток розчинності

Поняття «добуток розчинності» пов'язане з розчинами малорозчинних сильних електролітів. Більшість малорозчинних електролітів в дуже розведених розчинах дисоціюють повністю, тобто їх можна розглядати як сильні електроліти. Тому всі наведені нижче міркування відносяться не тільки до розчинів солей, але й до розчинів основ, таких як $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ і ін. При постійній температурі в насиченому розчині малорозчинного електроліту встановлюється рівновага між твердою фазою та іонами в розчині:



з урахуванням повної дисоціації електроліту:



Застосуємо до цієї рівноваги закон діючих мас та запишемо вираз для константи рівноваги:

$$K = \frac{[K^{Y+}]^x \cdot [A^{X-}]^y}{[K_X A_{Y(T)}]}.$$

Концентрація твердої фази $[K_X A_{Y(T)}] = \text{const}$, тому:

$$K \cdot [K_X A_{Y(T)}] = [K^{Y+}]^x \cdot [A^{X-}]^y = DP = \text{const}$$

При постійній температурі в насиченому розчині добуток концентрації (або активності) іонів, на які дисоціює електроліт, з урахуванням ступенів, відповідних стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні дисоціації, є незмінним. Його називають **добутком розчинності (DP)** малорозчинного електроліту.

Значення DP – довідникова величина, яка характеризує здібність електроліту розчинятися. Чим менше значення DP , тим гірше розчиняється сполука. При внесенні в розчин надлишку іонів K^{Y+} або A^{X-} випаде додаткова кількість осаду, зміняться концентрації іонів в розчині (зміщення рівноваги

дисоціації вліво за принципом Ле-Шательє), але величина DP залишиться постійною при незмінній температурі.

Умовою утворення осаду є перевищення добутку концентрації утворених іонів над величиною добутку розчинності: $c(K^{Y+}) \cdot c(A^{X-}) > DP$. Коли у розчині $c(K^{Y+}) \cdot c(A^{X-}) < DP$, осад не утворюється, електроліт буде розчинятися до тих пір, поки добуток концентрації іонів не зрівняється зі значенням DP .

Розчинність S , що дорівнює молярній концентрації речовини в насиченому розчині, і добуток розчинності DP малорозчинного електроліту взаємопов'язані. Рівноважні молярні концентрації іонів насиченого розчину пов'язані з розчинністю співвідношеннями: $[K^{Y+}] = x \cdot S$ моль/л; $[A^{X-}] = y \cdot S$ моль/л.

$$\text{Отже: } DP = (x \cdot S)^x \cdot (y \cdot S)^y.$$

Для того, щоб визначити розчинність солі в моль/л, треба написати рівняння дисоціації солі. Розглянемо дисоціацію карбонату аргентуму:



$$DP = [Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}].$$

Якщо концентрація Ag_2CO_3 була S моль/л, то $[Ag^+] = 2 \cdot S$ моль/л, а $[CO_3^{2-}] = S$ моль/л, тоді

$$DP = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3; \quad S = \sqrt[3]{\frac{DP}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{4}} = 0,67 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

За умови, що $M(Ag_2CO_3) = 276$ г/моль, $S = 0,67 \cdot 10^{-4} \cdot 276 = 1,85 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Щоб визначити, чи буде утворюватися осад карбонату аргентуму при концентраціях іонів, наприклад,

$c(Ag^+) = 5 \cdot 10^{-10}$ моль/л; $c(CO_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, треба розрахувати **добуток концентрації іонів (DK)**:

$$DK = 5 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-13} < DP - \text{осад не випадає.}$$

Водневий показник

Добуток концентрації іонів гідрогену і гідроксид-іонів за сталої температури є сталою величиною, яку називають іонним добутком води.

При $+25^{\circ}\text{C}$ $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-14}$. (K_w або $K_{\text{H}_2\text{O}}$).

У чистій воді $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1\cdot 10^{-7}$ моль/л.

У кислому розчині $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ (тобто $[\text{H}^+] = 10^{-6}, 10^{-5}, \dots$ моль/л).

У лужному розчині $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ (тобто $[\text{H}^+] = 10^{-8}, 10^{-9}, \dots$ моль/л).

Проте записувати концентрацію іонів H^+ або OH^- через від'ємний ступінь не зовсім зручно. Ось чому кислотні властивості розчинів датський біохімік С. Серенсен (1909 р.) запропонував характеризувати величиною *водневого показника* рН, який визначають за співвідношенням:

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

аналогічно концентрацію гідроксид-іонів характеризують *гідроксидним показником*:

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Відповідно у чистій воді $\text{pH} = \text{pOH} = 7$.

У кислому розчині $\text{pH} < 7$, а $\text{pOH} > 7$.

У лужному розчині $\text{pH} > 7$, а $\text{pOH} < 7$.

У разі розчинів сильних електролітів замість концентрації користуються активністю. Тому при необхідності більш точних розрахунків в таких розчинах слід визначати не рН, а $\text{p}a(\text{H}^+)$:

$$\text{p}a(\text{H}^+) = -\lg a(\text{H}^+) = \text{pH} - \lg \gamma(\text{H}^+).$$

Виміряти рН можна потенціометричним методом за допомогою скляних електродів, потенціал яких змінюється в залежності від активності катіонів H^+ в розчині. Приблизне значення рН можна визначити за допомогою кислотно-основних індикаторів.

Кислотно-основні індикатори – це речовини, які змінюють забарвлення в залежності від рН розчину

Найчастіше такими речовинами є або слабкі кислоти або слабкі основи. Як індикатори використовують такі кислоти, забарвлення яких досить відрізняється від забарвлення відповідної їм основи. Процес переходу кислоти в основу рівноважний, тому, якщо додавати надлишок $[H^+]$ – іонів – забарвлення одне, а для надлишку $[OH^-]$ – іонів – інше.

Найчастіше використовувані індикатори:

1) тимоловий синій (червоний – жовтий):

– перша зміна при $pH = 1,2 \div 2,8$;

– друга зміна (жовтий – синій): $pH = 8 \div 9,6$;

2) метиловий оранжевий (червоний – жовтий): $pH = 3,2 \div 4,4$;

3) бромкрезоловий зелений (жовтий – синій); $pH = 3,8 \div 5,4$;

4) метиловий червоний (жовтий – червоний); $pH = 4,8 \div 6,0$;

5) бромтимоловий синій (жовтий-синій); $pH = 6,0 \div 7,6$;

6) тимоловий червоний (жовтий-червоний); $pH = 6,8 \div 8,4$;

7) фенолфталеїн (безбарвний-рожевий); $pH = 8,2 \div 10$.

Індикатори змінюють забарвлення в дуже вузькому інтервалі рН, тому найчастіше використовують **універсальний індикатор – це суміш індикаторів, яка дає поступову зміну забарвлення в широкому діапазоні рН**. За забарвленням розчину можна приблизно визначити значення рН.

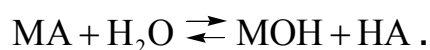
Гідроліз солей

Взаємодія речовини з водою, яка призводить до сполучення складових частин речовини зі складовими частинами води називається гідролізом (гідроліз у перекладі означає «розкладання водою»). Гідролізуватися можуть

хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводи, білки, етери, жири тощо. В процесі водопідготовки доводиться стикатися з гідролізом солей. Важливу роль відіграє гідроліз у процесі знезалізнення води методом аерації. При насиченні води киснем гідрокарбонат заліза (II), який міститься в ній, окислюється до солі заліза (III), яка значно сильніше піддається гідролізу. У результаті відбувається повний гідроліз, і залізо відділяється у вигляді осаду гідроксиду заліза (III). На цьому ж ґрунтується застосування солей алюмінію в якості коагулянтів в процесах очистки води. Солі алюмінію, що додають у воду, в присутності гідрокарбонат-іонів повністю гідролізуються, і об'ємистий гідроксид алюмінію коагулює, захоплюючи із собою в осад різні домішки.

У водних розчинах відбувається реакція взаємодії між іонами солі й води. У результаті такої взаємодії один з іонів води (H^+ або OH^-) зв'язується іонами солі в слабо дисоційовану частинку або важко розчинну речовину, а другий іон води накопичується в розчині і надає йому кислу або лужну реакцію.

Процес обмінної взаємодії іонів солі й води, внаслідок чого рівновага електролітичної дисоціації води порушується (змінюється рН середовища), називається гідролізом. Наслідком гідролізу є утворення слабого електроліту. Гідроліз перебігає по-різному, в залежності від сили кислоти та основи, з яких утворилася сіль:



Процес гідролізу — це процес зворотній, тому для нього можна визначити константу рівноваги K або константу гідролізу солі K_{r} :

$$K = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{MA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} .$$

З того, що $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ для розведених розчинів, слід, що:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = K_{\text{r}}, \quad K_{\text{r}} = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{MA}]} .$$

Значення K_{Γ} солі характеризує здатність даної солі до гідролізу: чим більше K_{Γ} , тим у більшій мірі сіль підлягає гідролізу.

У залежності від сили вихідних кислоти і основи, солі можна розподілити на чотири типи:

1) солі, що утворені сильною основою і слабкою кислотою: NaCN , CH_3COONa , Na_2CO_3 , Na_2S ;

2) солі, що утворені слабкою основою і сильною кислотою: NH_4Cl , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , FeCl_3 ;

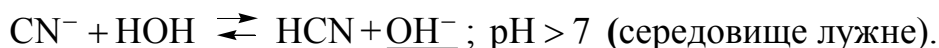
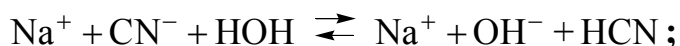
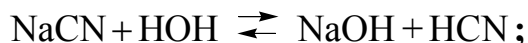
3) солі, що утворені слабкою основою і слабкою кислотою: NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$;

4) солі, що утворені сильною основою і сильною кислотою: NaCl , K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CsBr .

Солі першого – третього типів піддаються гідролізу, солі четвертого типу – не піддаються гідролізу.

Розглянемо гідроліз солей кожного типу:

1) сіль, що утворена сильною основою і слабкою кислотою:



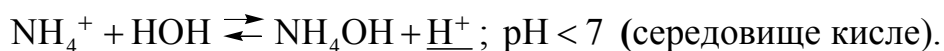
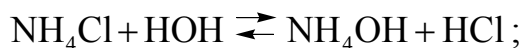
Гідроліз за аніоном (в реакцію з водою вступає тільки аніон):

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+]} \Rightarrow K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-т}}},$$

де $K_{\text{к-т}}$ – константа дисоціації слабкої кислоти HCN .

Чим більш слабкою буде кислота, тим сильніше її солі підлягають гідролізу.

2) сіль, що утворена слабкою основою і сильною кислотою:



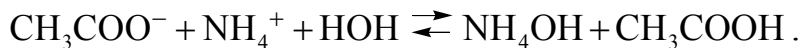
Гідроліз за катіоном (в реакцію з водою вступає тільки катіон):

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}},$$

де $K_{\text{осн}}$ – константа дисоціації слабкої основи NH_4OH .

Чим більш слабка основа, тим у більшій мірі підлягають гідролізу солі, що утворені нею.

3) сіль, що утворена слабкою основою і слабкою кислотою:



pH близько 7, тому немає надлишку ні іонів $[\text{H}^+]$, ні іонів $[\text{OH}^-]$ (основа і кислота, якими утворена сіль, близькі за силою).

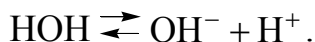
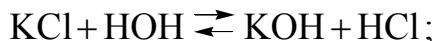
Гідроліз за аніоном і катіоном (спільний гідроліз):

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}}},$$

де $K_{\text{к-ти}}$ – константа дисоціації слабкої кислоти CH_3COOH , $K_{\text{осн}}$ – константа дисоціації слабкої основи NH_4OH .

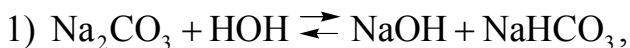
Чим більш слабкі кислота і основа, тим більше буде K_{Γ} і тим в більшій мірі сіль підлягає гідролізу.

4) сіль, що утворена сильною основою і сильною кислотою:

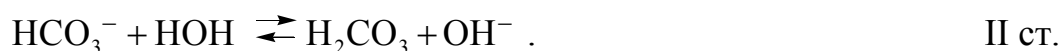


Процес гідролізу солей, що утворені сильною основою і сильною кислотою зведений до процесу дисоціації молекул води і вести розмову про гідроліз не варто. Таким чином, солі, що утворені сильною основою і сильною кислотою гідролізу не підлягають, тому що рівновага між недисоційованими молекулами і іонами води не порушується.

Гідроліз солей, що утворені слабкою багатоосновною кислотою або слабкою багатокислотною основою, перебігає поступово, у декілька стадій:



$$K_{(\text{I})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{H}_2\text{CO}_3}}.$$



$$K_{(\text{II})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3}},$$

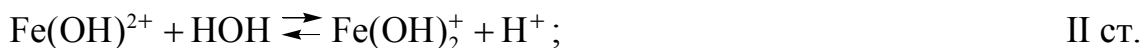
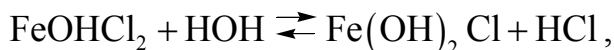
де $K_{(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3}$ і $K_{(\text{II})\text{H}_2\text{CO}_3}$ - константи дисоціації карбонатної кислоти за першим і другим ступенем.

$K_{(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3} > K_{(\text{II})\text{H}_2\text{CO}_3}$ відповідно $K_{(\text{I})\Gamma} > K_{(\text{II})\Gamma}$. Тому гідроліз за першим ступенем завжди перебігає в значно більшій мірі, ніж за другим. Гідроліз за третім ступенем – проблематичний.

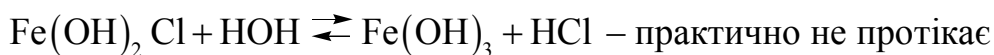
Треба пам'ятати, що стадій гідролізу завжди на одиницю менше, ніж заряд самого багатозарядного іона (виняток $\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{SO}_3$).



$$K_{(\text{I})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{III})\text{Fe}(\text{OH})_3}}.$$



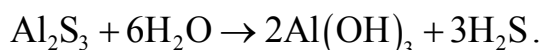
$$K_{(\text{II})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{Fe}(\text{OH})_3}}.$$



$$K_{(\text{III})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{I})\text{Fe}(\text{OH})_3}}.$$

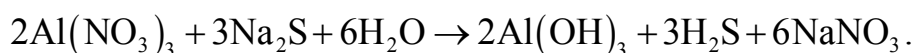
Повний гідроліз. Для повного протікання гідролізу потрібно, щоб сіль була утворена дуже слабкою кислотою і дуже слабкою основою. Крім того, бажано, щоб один з продуктів гідролізу йшов зі сфери реакції у вигляді газу. (Малорозчинні речовини, що залишаються в контакті з розчином, взагалі кажучи, не йдуть зі сфери реакції, оскільки все одно в якійсь мірі розчиняються). Тому повному гідролізу піддаються зазвичай солі газоподібних або нестійких кислот: сульфідної, карбонатної, почасти – сульфідної. До них примикають речовини, які в звичайному розумінні вже не є солями: нітриди, фосфіди, карбіди, ацетиленіди, бори́ди. Повністю гідролізуються також алкоголяти. Якщо повернутися до звичайних солей, то солі, які повністю гідролізуються (карбонати, сульфідні алюмінію, хрому (III), заліза (III)) не

можна отримати реакціями обміну у водних розчинах. Замість очікуваних продуктів у результаті реакції ми отримаємо продукти гідролізу. Гідроліз ускладнює перебіг багатьох інших реакцій обміну. Так, при взаємодії карбонату натрію з сульфатом міді в осад зазвичай випадає основний карбонат міді $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. У таблиці розчинності для солей, що повністю гідролізуються, стоїть риска. Прикладом такої солі є сульфід алюмінію:



Гідроліз перебігає в одну стадію і до кінця (повний гідроліз), тому що гідроліз катіона і аніона підсилюється один одним і рівновага зміщується в бік утворення кінцевих продуктів.

Важливим є процес посилення гідролізу в результаті реакції обміну між солями. Наприклад:



Мала б утворитися сіль — сульфід алюмінію, але гідроліз такої солі йде до кінця, тому в реакції обміну утворюються одразу продукти гідролізу солі. Для подібних солей, у таблиці розчинності стоїть риска.

Кількісно гідроліз оцінюють за ступенем і константою гідролізу. Ступінь гідролізу h виражає частку гідролізованих молекул і може бути виражена відношенням числа молів солі, що піддалися гідролізу, до загального числа молів солі, або відношенням концентрації солі, що піддалася гідролізу $c_{\text{г}}$, до концентрації розчиненої солі c : $h = \frac{c_{\text{г}}}{c}$. Ступінь гідролізу залежить від природи солі, її концентрації і температури розчину. З розбавленням і підвищенням температури розчину ступінь гідролізу зростає. Повніше характеризує гідроліз *константа гідролізу* $K_{\text{г}}$.

Величина константи гідролізу K_{Γ} залежить від величини константи дисоціації відповідного електроліту і для :

1) гідролізу за аніоном: $K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}}}$;

2) гідролізу за катіоном: $K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}}$;

3) гідролізу за катіоном і аніоном: $K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}}}$.

Якщо гідроліз солі відбувається у дві стадії, то константу гідролізу за першою стадією розраховують за відповідним рівнянням:

$$K_{(\text{I})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{к-ти}}} \text{ або } K_{(\text{I})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{осн}}},$$

а за другою стадією:

$$K_{(\text{II})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{I})\text{к-ти}}} \text{ або } K_{(\text{II})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{I})\text{осн}}},$$

де $K_{(\text{I})\text{к-ти}}$ і $K_{(\text{II})\text{к-ти}}$, $K_{(\text{I})\text{осн}}$ і $K_{(\text{II})\text{осн}}$ – константи дисоціації за першим і другим ступенем відповідно кислоти (у випадку гідролізу за аніоном) або основи (у випадку гідролізу за катіоном). Оскільки константи дисоціації кислот і основ за першим ступенем, як правило, значно більші ніж константи дисоціації за другим ступенем, то $K_{(\text{II})\Gamma} \ll K_{(\text{I})\Gamma}$. Тому в приблизних розрахунках, що пов'язані з гідролізом солей слабких багатоосновних кислот або слабких багатокислотних основ, можна брати до уваги тільки гідроліз за першою стадією.

Величини K_{Γ} і ступеня гідролізу h пов'язані між собою співвідношенням, що аналогічне до закону розбавлення Оствальда:

$$K_{\Gamma} = h^2 c / (1 - h), \text{ а при малих значеннях } h: K_{\Gamma} = h^2 c.$$

Тобто, ступінь гідролізу тим більша, чим нижча концентрація розчину. Гідроліз – процес ендотермічний, тому константа гідролізу і, відповідно, ступінь гідролізу з підвищенням температури збільшуються.

ПАМ'ЯТКА ДЛЯ НАПИСАННЯ РЕАКЦІЙ ОБМІНУ МІЖ РОЗЧИНАМИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Реакції йонного обміну – хімічні реакції, що відбуваються в розчинах електролітів за участі йонів без зміни ступенів окислення елементів.

Умови протікання реакцій йонного обміну «до завершення» (правило Бертолле)

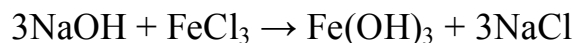
Коли утворюються речовини, що практично не дисоціюють та залишають сферу реакції		Реакція не протікає
1. <i>Осад</i>	Нерозчинні або малорозчинні сполуки	Суміш йонів, реакція не протікає $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$ Йони : Na^+ , SO_4^{2-} , K^+ , Cl^- .
2. <i>Летка речовина</i>	Леткі кислоти: HCl , HF , HBr , HI , H_2S , HNO_3 . Нестійкі кислоти: $\nearrow \text{H}_2\text{O}$ H_2CO_3 $\searrow \text{CO}_2$	
3. <i>Слабкі електроліти</i>	$\nearrow \text{H}_2\text{O}$ H_2SO_3 $\searrow \text{SO}_2$ H_2O , CH_3COOH , NH_3	

Умовна класифікація електролітів залежно від ступеня дисоціації

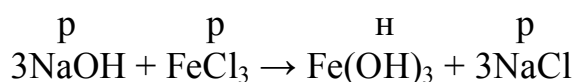
<i>Сильні електроліти</i> – під час розчинення у воді цілком дисоціюють на йони: $\alpha > 30\%$	<i>Слабкі електроліти</i> – під час розчинення у воді погано дисоціюють на йони: $\alpha < 30\%$
Усі розчинні солі, багато мінеральних кислот (HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HMnO_4 , HClO_4), луги (KOH , NaOH)	Деякі мінеральні кислоти (H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , HNO_2), майже всі органічні кислоти, багато бінарних сполук, гідроксиди металів

Алгоритм складання йонного рівняння реакцій

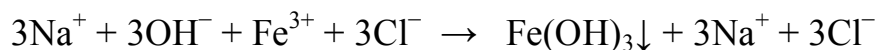
1. Запишіть молекулярне рівняння реакції, звертаючи особливу увагу на правильність складання формул речовин, що утворюються. Перевірте за валентністю. Розставте коефіцієнти.



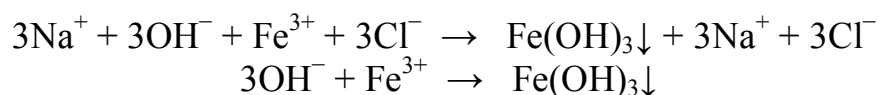
2. За допомогою таблиці розчинності визначте розчинність кожної речовини.



3. Складіть повне йонне рівняння. Для цього прості речовини, оксиди, нерозчинні солі та слабкі електроліти запишіть у молекулярному вигляді (H_2 , CaO , AgCl , H_2O), а розчинні солі, луги, сильні кислоти – в йонному.



4. Складіть скорочене йонне рівняння. Для цього потрібно відкинути (закреслити) йони, що не беруть у реакції безпосередньої участі (однакові у правій та лівій частинах повного йонного рівняння).



Примітка.

1. Малорозчинні солі, основи та інші сполуки з йонним типом зв'язку є сильними електролітами, тобто дисоціації піддаються.

2. Сума електричних зарядів йонів у лівій частині рівняння має дорівнювати сумі електричних зарядів йонів у правій частині.

3. Умови протікання до завершення реакцій обміну в розчинах електролітів:

- утворення осаду;
- виділення газу;
- утворення води або іншого слабого електроліту.

Властивості кислот, основ і солей у світлі теорії електролітичної дисоціації

<i>Електроліти</i>	<i>Характерні спільні йони</i>	<i>Характерні властивості</i>
кислоти	H^+	Діють на індикатори (лакмус – червоний). Реагують з йонами OH^- з утворенням води $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
основи (луги)	OH^-	Діють на індикатори (лакмус – синій, фенолфталеїн – малиновий). Реагують з йонами H^+ з утворенням води $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
солі	спільних йонів нема	Спільні хімічні властивості відсутні.

ТЕМА 5 ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Ступінь окиснення. Окиснення та відновлення

За зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції, хімічні реакції можна поділити на дві групи. До першої групи належать реакції, що відбуваються без зміни ступенів окиснення елементів. До таких реакцій відносять, наприклад, іонообмінні реакції. До другої групи належать реакції, що відбуваються із зміною ступенів окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції. Такі реакції називаються окисно-відновними.

Окисно-відновними реакціями називаються реакції, що протікають із зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу реагуючих речовин.

Ступінь окиснення – це умовний заряд атома у молекулі, розрахований, виходячи з припущення, що молекула складається з іонів.

Зміна ступеню окиснення пов'язана з переходом електронів, або зміщенням електронних пар. Поняття ступінь окиснення має у певній мірі формальний характер, вона не дорівнює дійсному (ефективному) заряду атома. Більш того, у деяких випадках атом, який має більшу ступень окиснення в

дійсності має менший ефективний заряд. Але це поняття є зручним при кваліфікації речовин, а особливо – при складанні рівнянь реакцій. Окисно-відновні реакції мають велике значення як у хімічній промисловості, так і в інших галузях життя. Так процеси фотосинтезу, дихання, травлення все це окисно-відновні реакції. Процес горіння це також окисно-відновна реакція в якій кисень повітря виступає в якості окисника.

Часто ступінь окиснення елемента не збігається з числом утворених ним хімічних зв'язків. Наприклад, азот має чотири зовнішніх орбіталі, тому не може утворити більш ніж чотири ковалентних зв'язки. Але ступінь окиснення азоту у молекулі азотної кислоти дорівнює +5. Молекула азоту має потрійний зв'язок, але ступінь окиснення азоту дорівнює 0 (проста речовина).

Правило для розрахунків ступеня окиснення – алгебраїчна сума ступенів окиснення атомів у молекулі дорівнює нулю. Для розрахунків ступенів окиснення атома молекулі треба знати всі ступені окиснення елементів, крім одного. Для практичних розрахунків треба знати ступені окиснення елементів, які мають (у більшості випадків) сталі ступені окиснення:



+ 1– лужні метали, водень (крім гідридів, в яких ступінь окиснення дорівнює – 1)

+2- лужно-земельні метали.

Треба мати на увазі, що ступені окиснення простих речовин прийняти такими, що дорівнюють 0.

Приклад: розрахувати ступінь окиснення хрому у сполуці $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Розв'язання

Ступені окиснення К та О дорівнюють відповідно +1 та -2. Враховуючи, що алгебраїчна сума ступенів окиснення атомів у молекулі дорівнює нулю, складемо рівняння: $2 \cdot (+1) + 2 \cdot x + 7 \cdot (-2) = 0$. $x = +6$.

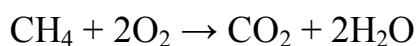
Окиснення – це процес віддачі електронів часткою, а **відновлення** – приєднання електронів.

Частинки, які віддають електрони, є **відновниками**, в процесі реакції вони окиснюються (ступінь окиснення їх підвищується). Частинки, які приєднують електрони, є **окисниками**, під час реакції вони відновлюються (ступінь окиснення знижується). Окисник окиснює іншу речовину, сам при цьому відновлюється. Відновник відновлює іншу речовину, сам при цьому окиснюється.

Елементи, які знаходяться у вищому ступені окиснення, можуть тільки відновлюватися, тобто бути окисниками, тому що їх атоми спроможні лише приймати електрони. Елементи, які знаходяться у нижчому ступені окиснення, можуть лише приймати електрони тобто бути відновниками. Речовини, що містять елементи в проміжних ступенях окиснення, можуть як віддавати, так і приймати електрони. Вища ступінь окиснення для багатьох елементів дорівнює номеру групи, а нижчу для неметалів можна розрахувати за формулою – номер групи відняти вісім.

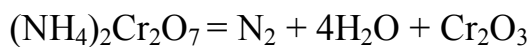
Типи окисно-відновних реакцій

За механізмом перебігу розрізняють: міжмолекулярні, внутрішньо молекулярні та реакції диспропорціонування. Міжмолекулярні – це реакції, в яких окисник і відновник є різні речовини. Прикладом міжмолекулярної окисно-відновної реакції є реакція горіння, наприклад, метану:



В цій реакції Карбон у молекулі метану віддає електрони, тобто він є відновником. В якості окисника виступає молекула Оксигену.

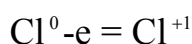
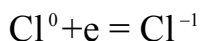
У внутрішньомолекулярних реакціях зміна ступеня окиснення атомів має місце в одній молекулі. Прикладом внутрішньомолекулярної реакції є реакція розкладання біхромату амонію:



У реакціях диспропорціонування окисником і відновником є атоми того самого елемента. Прикладом такої реакції є реакція диспропорціонування хлору в лужному середовищі:



Елемент хлор у ступені окиснення 0, як збільшує свою ступінь окиснення, так і зменшує її:

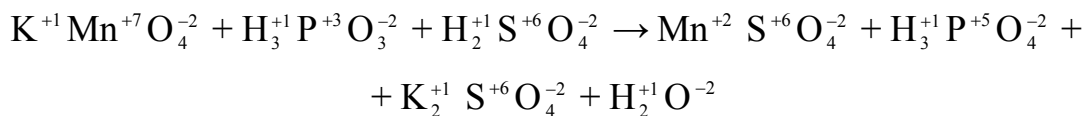


Складання окисно-відновних реакцій. Метод електронного балансу

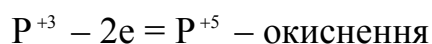
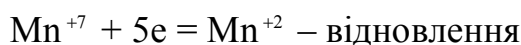
Одним з методів складання рівнянь окисно-відновних реакцій є метод електронного балансу. За цим методом складають електронні рівняння, в яких вказуються ступені окиснення, а також число відданих та прийнятих електронів. Кількість відданих електронів має дорівнювати кількості приєднаних електронів. Наприклад, щоб встановити коефіцієнти у рівнянні:



по-перше треба визначити ступені окиснення елементів:



Ступінь окиснення змінюється у атомів Mn і P. Ці зміни передають електронні рівняння:



Кількість електронів, що віддані, повинна дорівнювати кількості електронів, що прийняті. Для цього першу реакцію треба помножити на 2, другу на 5 (+10e та -10e). Вносимо ці коефіцієнти у рівняння реакції. Коефіцієнти перед речовинами, атоми яких не змінюють ступінь окиснення, знаходимо шляхом підбору:



Отже, під час складання рівнянь окисно-відновних реакцій методом електронного балансу слід дотримуватись такої послідовності дій:

- скласти схему рівняння реакції і зазначити вихідні речовини і продукти реакції;
- визначати ступені окиснення всіх елементів, виділити елементи, ступінь окиснення яких змінюється;
- скласти електронні рівняння;
- підібрати найменші коефіцієнти, на які треба помножити електронні рівняння, щоб кількість електронів, що віддано дорівнювала кількості електронів, що приєднано (електронний баланс);
- коефіцієнти, що підібрані, поставити у молекулярному рівнянні поперед формул відповідних сполук;
- підібрати коефіцієнти біля формул сполук, які не змінюють своїх ступенів окиснення.

Основні окисники та відновники

Нагадаємо, що частинки, які віддають електрони, є відновниками, у процесі реакції вони окиснюються (ступінь окиснення їх підвищується). Частинки, які приєднують електрони, є окисниками, під час реакції вони відновлюються (ступінь окиснення знижується).

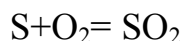
Найбільш важливими окисниками є такі прості речовини: кисень, галогени, сірка, фосфор. В якості окисників можуть виступати іони металів, що знаходяться не в нижчих ступенях окиснення Fe^{+3} , Cu^{+2} , Ti^{+4} . В багатьох

реакціях окисниками виступають іони водню H^+ . З найбільш поширених окисників серед складних речовин можна відмітити такі: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 , H_2O_2 , $HClO_4$, $KClO_3$.

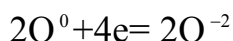
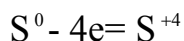
З простих речовин в якості відновників можуть виступати метали, а також деякі неметали – водень, вуглець. Відновниками можуть бути також негативні іони неметалів – Cl^- , Br^- , I^- , S^{-2} , N^{-3} , а також позитивні іони металів, що знаходяться у низьких ступенях окиснення Cu^+ , Fe^{+2} , Cr^{+3} , Sn^{+2} , Mn^{+2} . З найбільш важливіших відновників – складних речовин можна відмітити такі: $NaNO_2$, Na_2SO_3 , H_2S , CO .

Реакція горіння як окисно-відновний процес

Реакція горіння є типовою окисно-відновною реакцією. Кисень повітря в цій реакції виступає в якості окисника, а горюча речовина – в якості відновника. Наприклад, реакція горіння сірки:



Сірка, яка має ступінь окиснення 0 (проста речовина), віддає чотири електрони, а кожний атом кисню приєднує по 2 електрони:



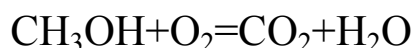
Горіти можуть багато речовин, але не всі речовини-відновники можуть окиснюватися так, щоб виникав процес горіння. Для цього потрібні такі умови:

- реакція повинна відбуватися з виділенням великої кількості тепла;
- при високих температурах швидкість реакції повинна бути великою;
- потрібен постійний контакт окисника і відновника.

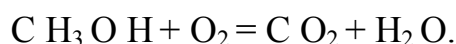
Більшість органічних речовин здатна до процесу горіння (крім таких, що мають у своєму складі багато атомів галогену). При горінні органічних речовин утворюється вуглекислий газ і вода. Якщо, до складу органічних речовин входять Нітроген, Хлор, Сульфур то утворюються молекули N_2 (або NO , NO_2),

HCl, SO₂ відповідно. Якщо процес горіння відбувається при нестатку кисню замість вуглекислого газу може утворюватися чадний газ (CO) або кіптява (C).

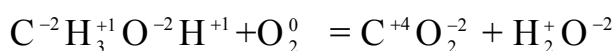
Під час розрахунків ступенів окиснення вуглецю в органічних сполуках треба мати на увазі, що Оксиген більш електронегативний елемент, а Гідроген менш електронегативний ніж Карбон. Розглянемо приклад реакції горіння метанолу CH₃OH:



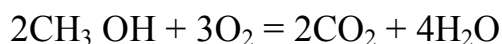
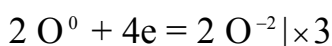
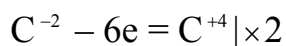
Розрахуємо ступені окиснення:



Розрахуємо ступені окиснення:



Ступені окиснення змінюють Карбон та Оксиген:



ТЕМА 6 МЕТАЛИ. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Загальні характеристики металів

Переважає більшість елементів періодичної системи (83 з 117) – це метали. Проте в техніці як основні конструкційні матеріали використовують лише деякі з них, зокрема залізо, *амоній*, мідь, нікель, титан. Хром і марганець через їхню недостатню пластичність, а молібден, тантал, ніобій і ванадій – через дефіцитність вживають, як легуючі добавки. Свинець, цинк, олово недостатньо міцні, тому їх застосовують як захисні покриття. Суттєво поліпшити властивості чистих металів можна якщо використовувати їх у вигляді сталей і сплавів. *Сплави* – це складні системи, що утворюються при

кристалізації розплавів декількох хімічних елементів, як металів, так і неметалів.

Властивості металів і сплавів можна умовно поділити на 4 групи: фізичні, хімічні, механічні, технологічні.

До фізичних властивостей металів відносять: металічний блиск, питому густину, температури плавлення та кипіння, теплопровідність, електропровідність, теплоємність, магнітні властивості та інше.

Для всіх металів характерним являється металевий блиск, висока тепло та електропровідність, що зумовлені особливим типом зв'язку в металах. Висока рухливість електронів у металах призводить до високої тепло- та електропровідності, які зменшуються зі зростанням температури. Такий характер температурної залежності електропровідності називають «металевим».

За густиною метали поділяються на важкі $\rho > 5 \text{ г/см}^3$ та легкі $\rho < 5 \text{ г/см}^3$. За температурою плавлення метали поділяють на тугоплавкі $T_{\text{пл}} < 1300^\circ\text{K}$ і легкоплавкі $T_{\text{пл}} > 1300^\circ\text{K}$. У широкому діапазоні змінюється і міцність металів: від достатньо м'якого літію до дуже твердих хрому, вольфраму.

Хімічні властивості металів це здатність металів до окислення, взаємодія з кислотами й лугами, простими і складними речовинами, корозійна стійкість.

Механічні властивості металів – їх міцність, пластичність, в'язкість, а також пружність і твердість. Технологічні властивості – ковкість, рідко текучість, здатність до зварювання й обробки різальними інструментами.

Таким чином, метали і сплави, що їх використовують як конструкційні матеріали, повинні мати певний комплекс властивостей. Густина більшості металів, як і твердість, є досить значною, що свідчить про щільну структуру їх кристалів, тоді як пластичність і ковкість вказують на відсутність жорсткості будови. Отже, наявність залежності властивостей металів від будови кристалів зумовлює необхідність розглянути їх структуру.

Структура металів

Метали і сплави – це тверді *кристалічні* речовини, атоми або іони яких розташовані впорядковано (мають просторову когерентність). Коли енергія хімічного зв'язку набагато перевищує енергію теплового руху частинок, вони займають у просторі фіксоване положення, хоча і зберігають здатність коливатись з невеликою амплітудою навколо цих положень. Унаслідок цього утворюється речовина, здатна зберігати свою форму, що є характерною ознакою твердого кристалічного стану. На відміну від кристалічних *аморфні тіла* характеризуються наявністю лише ближнього порядку, тобто узгодженістю взаємного розташування окремих частинок. Через відсутність дальнього порядку аморфні тіла є ізотропними, а їх макроскопічні властивості без зовнішніх впливів не залежать від напрямку. В порівнянні з кристалом тієї самої речовини аморфні тіла мають більший об'єм і ентропію, а характерною їх ознакою є плавлення в деякому температурному інтервалі.

Для опису внутрішньої будови кристалів застосовують поняття *кристалічних ґраток*, що являють собою просторовий каркас, у вузлах якого розташовані частинки (атоми, іони, молекули). У вузлах кристалічних ґраток металів знаходяться позитивно заряджені іони. При утворенні таких кристалів атоми настільки зближаються, що відбувається перекривання хмар валентних електронів, унаслідок чого останні стають узагальненими і набувають можливість вільно переміщуватися по всьому об'єму кристала. В ідеальному випадку метали, як і всі кристалічні тіла, мають дальній порядок; їм притаманна глобальна структура, тобто розташування частинок є цілком прогнозованим на великих відстанях (аж до межі кристала).

Вузли у будь-яких кристалічних ґраток розташовуються в різних площинах, які називають *кристалографічними* (рис. 6.1) Найменший об'єм металу, який характеризує атомно-кристалічну будову в цілому, носить назву *елементарної комірки*, що являє собою паралелепіпед, простим переміщенням якого вздовж трьох напрямків можна побудувати просторові кристалічні

гратки. Кількісними характеристиками елементарної комірки є розміри її ребер (так званий *період* або *стала ґраток* і *кути* між її гранями).

Якщо вузли кристалічних ґраток розташовані тільки у вершинах паралелепіпеда, то ґратки називають *простими*, а якщо, крім цього, вузли знаходяться і в центрі основ паралелепіпеда – *базоцентрикованими*. Якщо вузол присутній у центрі комірки, ґратки називають *об'ємноцентрикованими*, а в разі присутності вузлів у центрі кожної з бокових граней – *гранецентрованими*. Для металів найпоширеніші такі типи кристалічних ґраток як кубічна об'ємноцентрикована (ОЦК), кубічна гранецентрована (ГЦК) та гексагональна щільноупакована (ГЦУ).

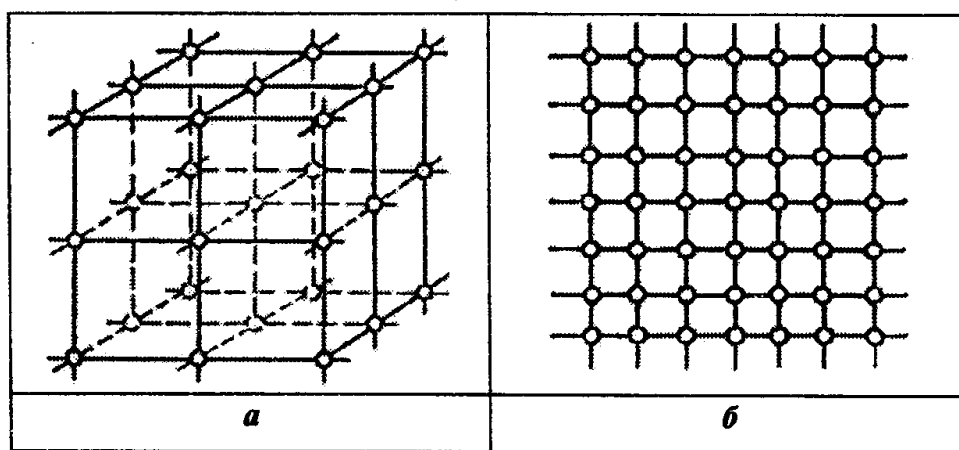


Рисунок 6.1 – Модель просторових кристалічних ґраток металу (а) та розташування атомів у площині (б)

В об'ємноцентрикованих кубічних ґратках (рис. 6.2, а) усі атоми розташовані у вершинах куба і центрі його об'єму. ОЦК мають такі метали: літій, натрій, калій, ванадій, хром, α -залізо, рубідій, ніобій, молібден, вольфрам тощо. Кубічні гранецентровані ґратки (рис. 6.2б) при кристалізації утворюють алюміній, кальцій, γ -залізо, нікель, мідь, паладій, срібло, платина, золото та інші метали, атоми яких розташовуються у вершинах і центрах кожної з граней куба. Таким металам, як берилій, магній, кадмій, титан, кобальт, цинк, притаманне утворення гексагональних щільноупакованих ґраток (рис. 6.2, в),

елементарна комірка яких – шестигранна призма, у вершинах, центрах граней і всередині якої знаходяться атоми.

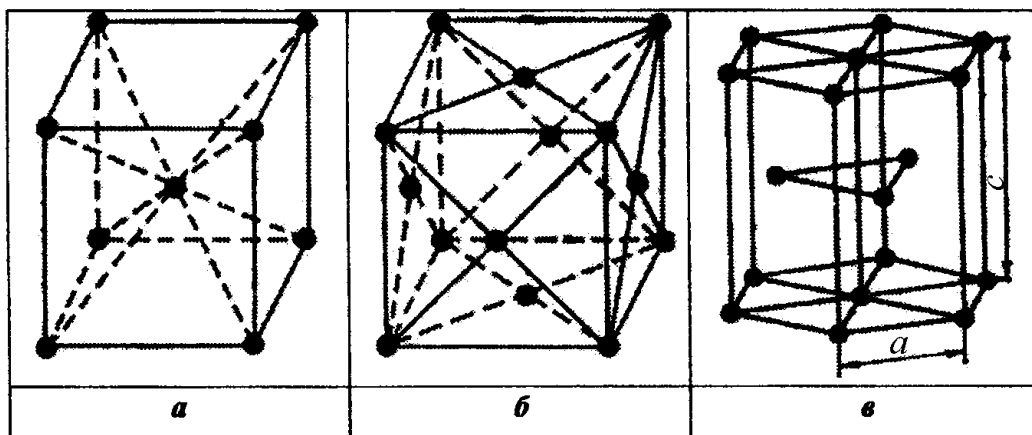


Рисунок 6.2 – Розташування атомів у ґратках ОЦК (а), ГЦК (б) та ГЦУ (в)

Хімічні властивості металів

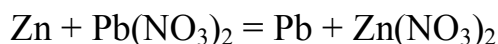
Основною хімічною властивістю металів є здатність їхніх атомів легко віддавати свої валентні електрони і переходити в позитивно заряджені іони. Типові метали ніколи не приєднують електронів, їхні іони завжди заряджені позитивно.

Тому що метали легко віддають при хімічних реакціях свої валентні електрони, типові метали є енергійними відновниками.

Здатність віддавати електрони проявляється у різних металів по-різному. Чим легше метал віддає свої електрони, тим він активніше, тим він більш енергійно вступає у взаємодію з іншими речовинами.

Взаємодія металів з розчинами солей інших металів

Зануримо шматочок цинку в розчин якої-небудь солі свинцю. Цинк починає розчинятися, а з розчину виділяється свинець. Рівняння реакції:



З рівняння видно, що ця реакція є типовою окисно-відновною реакцією. Сутність її зводиться до того, що атоми цинку віддають свої валентні електрони

іонам двовалентного свинцю і перетворюються в іони цинку, а іони свинцю відновлюються і виділяються у вигляді металевого свинцю. Якщо діяти навпаки, тобто занурити шматочок свинцю в розчин солі цинку, то ніякої реакції не відбудеться. Це показує, що цинк більш активний метал, чим свинець, що його атоми легше віддають, а іони важче приєднують електрони, чим атоми та іони свинцю.

Витіснення одних металів з їхніх сполук іншими металами вперше було докладно вивчене російським ученим Бекетовим, який розташував метали за зменшенням їх хімічної активності в так званий «ряд витіснення». В наш час ряд витіснення Бекетова має назву ряду напруг.

У таблиці 6.1 наведені значення стандартних електродних потенціалів деяких металів.

Таблиця 6.1 – Стандартні електродні потенціали металів

Електрод	$E^0, \text{В}$	Електрод	$E^0, \text{В}$
Li^+/Li	-3,02	Co^{2+}/Co	-0,28
Rb^+/Rb	-2,99	Ni^{2+}/Ni	-0,25
K^+/K	-2,92	Sn^{2+}/Sn	-0,14
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Pb^{2+}/Pb	-0,13
Sr^{2+}/Sr	-2,89	$\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$	0,00
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Na^+/Na	-2,71	Bi^{3+}/Bi	+0,23
Al^{3+}/Al	-1,67	Ag^+/Ag	+0,80
Mn^{2+}/Mn	-1,05	Pd^{2+}/Pd	+0,83
Zn^{2+}/Zn	-0,76	Hg^{2+}/Hg	+0,86
Cr^{3+}/Cr	-0,71	Pt^{2+}/Pt	+1,20
Fe^{2+}/Fe	-0,44	Au^{3+}/Au	+1,42
Cd^{2+}/Cd	-0,40		

Символом Me^+/Me позначений метал Me , занурений у розчин його солі. Стандартні потенціали електродів, що виступають як відновники стосовно водню, мають знак «-», а знаком «+» відзначені стандартні потенціали електродів, що є окисниками.

Якщо розташувати метали в ряд за зростанням їх стандартних електродних потенціалів, то ми одержимо електрохімічний ряд напруг металів: Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

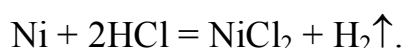
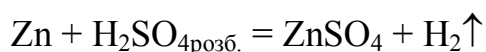
Ряд напруг характеризує хімічні властивості металів:

1. Чим менше електродний потенціал металу, тим сильніше його відновна здатність.
2. Кожен метал здатний витискувати (відновлювати) з розчинів солей ті метали, що розташовані в ряді напруг справа від нього.
3. Усі метали, що мають негативний стандартний електродний потенціал, тобто, що розташовані в ряді напруг зліва від Гідрогену, здатні витискувати водень з розчинів кислот (окрім сульфатної концентрованої та нітратної кислот).

Необхідно відзначити, що представлений ряд характеризує поведінку металів і їх солей тільки у водних розчинах і за кімнатної температури. Окрім того, потрібно приймати до відома, що висока електрохімічна активність металів не завжди означає його високу хімічну активність. Наприклад, ряд напруг починається літієм, тоді як більш активні в хімічному відношенні рубідій і калій розташовані справа від літію. Це пов'язано з винятково високою енергією процесу гідратації іонів літію в порівнянні з іонами інших лужних металів.

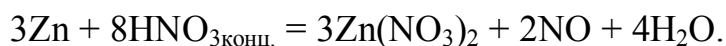
Взаємодія металів з розчинами кислот і лугів

Метали, що розташовані в ряду напруг до Гідрогену витискують водень з розбавлених розчинів сильних кислот (HCl, H₂SO₄, HI, HBr):

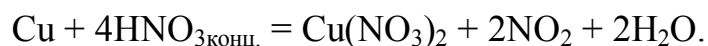


Метали, розташовані в ряду напруг після Гідрогену (Cu, Ag, Au), не взаємодіють з розбавленими розчинами кислот неокиснювального типу.

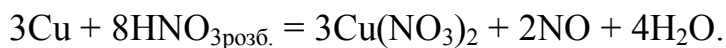
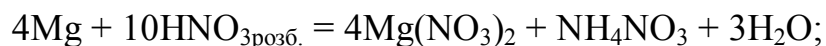
Кислоти, що мають окиснювальні властивості (HNO_3 , HClO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$) при взаємодії з металами не виділяють водень, а відновлюються, в залежності від активності металу і концентрації кислоти, до різних продуктів. Так, нітратна кислота високої концентрації відновлюється активними металами (Mg, Zn та ін.) до оксидів Нітрогену NO , N_2O та Нітрогену (N_2):



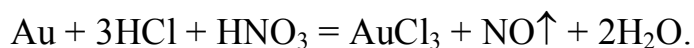
Неактивними металами (Cu, Ag та ін.) концентрована нітратна кислота відновлюється до оксиду Нітрогену(IV) (NO_2):



Розбавлені розчини нітратної кислоти відновлюються активними металами до N_2 і NH_3 , а неактивними металами – до N_2O і NO :



Деякі метали, наприклад, Au, Al, Cr, у розчинах нітратної кислоти можуть пасивуватися (покриватися захисною плівкою). Такі метали розчиняються в розчинах нітратної кислоти з добавками хлоридної кислоти. Суміш нітратної і хлоридної кислот (складу в об'ємних частках 1:3) називають «царською водкою».



Концентрована сульфатна кислота відновлюється неактивними металами (Cu, Ag та ін.) до SO_2 :

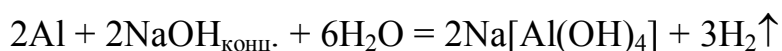
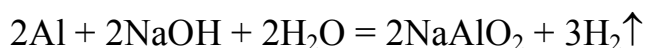


Активні метали відновлюють сульфатну кислоту до сульфурі, навіть, до сірководню:



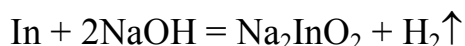
Метали головної підгрупи першої та другої групи періодичної системи Д. І. Менделєєва не взаємодіють з лугами.

Амфотерні метали III – VI груп реагують з лугами та розчинами луг з утворенням солей та водню:



де d – метали в розчинах луг пасивуються.

d – метали, що проявляють амфотерні властивості, можуть реагувати з розчинами лугів:



Деякі метали можуть реагувати з лугами тільки в присутності окисників.

6.5 Властивості металів головних та побічних підгруп

Спільні фізичні властивості зумовлені однакови типом зв'язку в простих речовинах – металічним зв'язком. Метали проводять електричний струм, добре проводять тепло, ковкі, мають характерний металічний блиск.

Частина атомів у кристалічних ґратках металу йонізована, вільні електрони рівномірно розподілені по всьому кристалу. Цей «електронний газ», немов клей, зв'язує катіони металу.

Спільні хімічні властивості металів зумовлені тим, що зовнішній енергетичний рівень їхніх атомів заповнений електронами менш ніж наполовину. Тому металам легше віддавати, а не приєднувати електрони. Металічні властивості посилюються під час руху в Періодичній таблиці зверху вниз за підгрупами та справа наліво за рядами.

Поширеність металічних елементів та їх сполук у природі

<i>Метали в природі</i>	
У самородному стані (малоактивні Au, Ag)	У складі хімічних сполук – руд: оксидні Fe_3O_4 , сульфідні FeS_2 та інші

Спільні хімічні властивості металів

Метали взаємодіють:

- | | |
|--|--|
| 1) з киснем з утворенням оксидів | $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$ |
| 2) з галогенами з утворенням галогенідів | $2\text{Al} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3$ |
| 3) з сіркою з утворенням сульфідів | $\text{Hg} + \text{S} \rightarrow \text{HgS}$ |

Реагують з водою										Нерозчинні у воді									
Li	K	Ca	Na			Mg	Al	Zn	Fe	Cr	Sn	Pb			H	Cu	Ag	Hg	Au
Реагують з кислотами (розчинами)										Не реагують з кислотами									

Загальні методи добування металів

З руди метал зазвичай переводять в оксид, який потім відновлюють:

- | | |
|-----------------------------|---|
| 1) вуглицем (кокс): | $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{CO}\uparrow$ |
| 2) карбон (II) оксидом : | $\text{ZnO} + \text{CO} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}_2$ |
| 3) воднем: | $\text{CuO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 4) алюмінієм (алюмотермія): | $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} \rightarrow 9\text{Fe} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$ |

5) *електроліз* – це окисно-відновний процес, який відбувається під дією постійного електричного струму. Катіони отримують електрони від катода, аніони віддають електрони аноду.

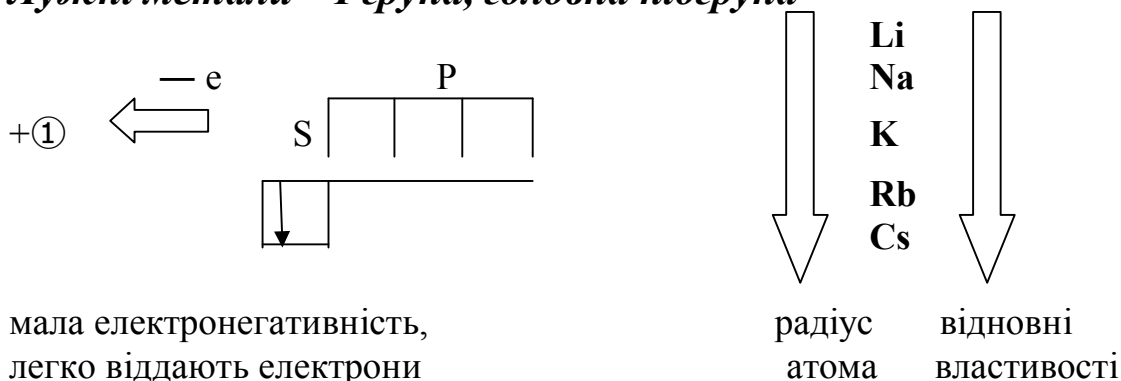
Деякі метали (в тому числі найбільш активні) одержують електролізом розплавів їх сполук:



(з додаванням NaF для зниження температури плавлення).

МЕТАЛИ ГОЛОВНИХ ПІДГРУП

Лужні метали – I група, головна підгрупа



Електрохімічний ряд напруг металів

! Li, Cs, K, Na

велика енергія гідратації

Фізичні властивості: легко ріжуться ножем; на зрізі – білого кольору з срібним металічним блиском, який зникає на повітрі із-за окиснення

Знаходження в природі: найбільш поширений Na,

K – в 2 рази, Li – в 100 разів менше

NaCl – кухонна сіль

Na₂SO₄ · 10H₂O – глауберова сіль

NaNO₃ – чилійська селітра

Na₃AlF₆ – кріоліт

Na₂B₄O₇ – бура

Калійні добрива:

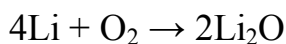
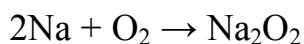
KCl – сильвін

KCl · NaCl — сильвініт

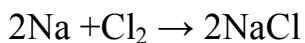
Хімічні властивості: дуже активні, найсильніші відновники:

1) взаємодія з киснем – на холоді покриваються плівкою оксиду

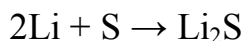
Rb, Cs — самозаймаються



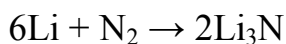
2) взаємодія з галогенами – з виділенням великої кількості тепла



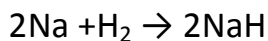
3) взаємодія з сіркою при нагріванні



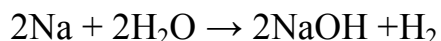
4) літій легко взаємодіє з азотом



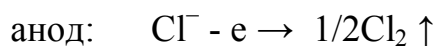
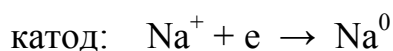
5) взаємодія з воднем при слабому нагріванні



6) взаємодія з водою (легко окиснюються навіть H^+ води)



Добування : так як ці елементи найсильніші відновники, для того, щоб відновити з сполук – *електроліз* розплавів солей

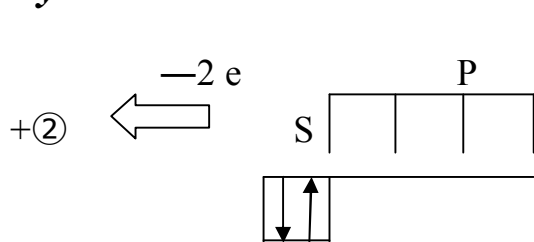


Сполуки лужних металів

Лужні метали – найсильніші відновники, не існує сполук, здатних передати електрон йонам лужних металів, їх сполуки не проявляють окиснювальних властивостей

<p><i>Луги</i> – тверді кристалічні речовини, типово йонні сполуки, сильні основи (NaOH – їдкий натр, каус-тична сода).</p> <p><i>Добування</i>:</p> <p>1) електроліз водного розчину NaCl :</p> <p>катод: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$</p> <p>анод: $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$</p> <p>сумарна реакція —</p> <p>$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$</p> <p>2) каустифікація соди:</p> <p>$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3\downarrow$</p>	<p><i>Солі</i> – типово йонні сполуки, як правило – добре розчинні у воді. Утворені слабими кислотами – гідролізуються.</p>	<p><i>Якісна реакція</i>: забарвлення полум'я</p> <p>Li – червоне</p> <p>Na – жовте</p> <p>K – фіолетове</p>
--	---	--

Лужноземельні метали — II група, головна підгрупа



Мала електронегативність,
легко віддають електрони

↓	Be – Al	} погано взає - подіють з во -
	Mg – Zn	
	Ca	дою
	Sr	лужнозе -
	Ba	мельні ме -
	Ra	тали
радіус атома	металічні властивості	

Фізичні властивості: кальцій – легкий білувато-сірий метал, пластичний, але більш твердіший ніж лужні – як Cu

Знаходження в природі: кальцій відноситься до числа найбільш поширених елементів

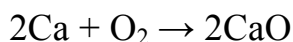
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гіпс

CaCO_3 – крейда, мармур, вапняк

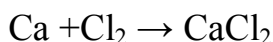
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – фосфорит

Хімічні властивості: активні, сильні відновники – майже як лужні:

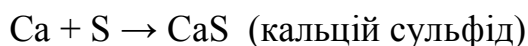
1) взаємодія з киснем (при звичайній температурі)



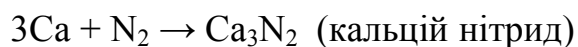
2) взаємодія з галогенами – з виділенням великої кількості тепла



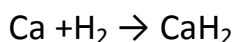
3) взаємодія з сіркою



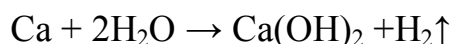
4) взаємодія з азотом



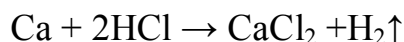
5) взаємодія з воднем



6) взаємодія з водою (легко окиснюються навіть H^+ води)



як активний метал, що стоїть до Гідрогену



Добування : так як кальцій сильний відновник, добування можливе тільки шляхом електролізу розплавів солей, звичайно сполук – CaCl_2

Сполуки кальцію

Ці сполуки – найсильніші відновники, не проявляють окиснювальних властивостей

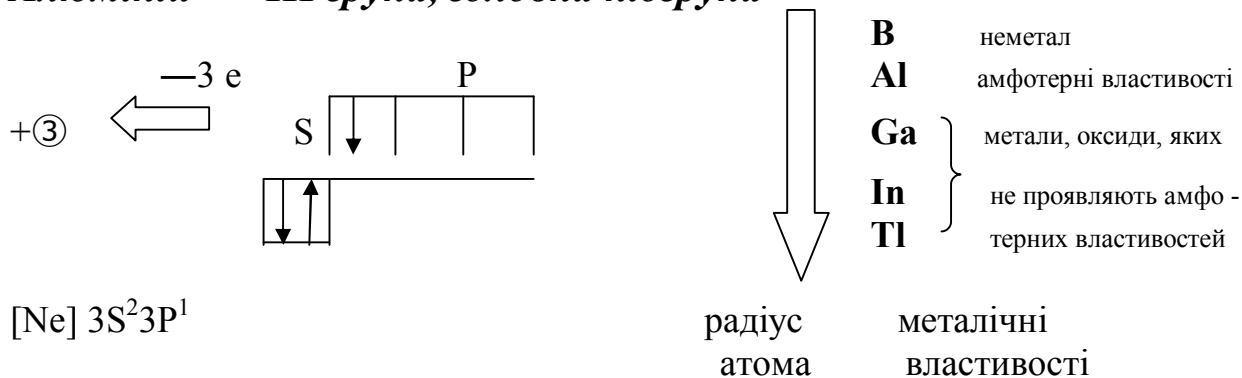
<p>Кальцій оксид CaO «негашене вапно»</p> <p>Добування: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ 1) CaO – як основний оксид: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ (гашене вапно) $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$ 2) при високих температурах: $\text{CaO} + 3 \text{Ca} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO} \uparrow$ кальцій карбід</p>	<p>Кальцій гідроксид Ca(OH)_2 «гашене вапно»</p> <p>Добування: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ (гашене вапно) Сильна основа. Розчин у воді має сильнолужну реакцію. «Вапняна во-да» – одна з найдешевших основ</p>	<p>Якісна реакція: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ при дальшому пропусканні – розчиняється $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2$</p>
---	---	---

Твердість води

(накип, не утворює піни – $2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} + \text{CaSO}_4 \rightarrow (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca} \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$)

<p>карбонатна – тимчасова постійна</p> <p>$\text{Ca(HCO}_3)_2, \text{Mg(HCO}_3)_2, \text{Fe(HCO}_3)_2$ MgSO_4</p> <p>кип'ятінням $\text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>$\text{Na}_2\text{CO}_3$ додаванням соди</p> <p>$\text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaHCO}_3$</p>	<p>некарбонатна -</p> <p>$\text{CaCl}_2, \text{CaSO}_4, \text{MgCl}_2,$</p> <p>додаванням соди $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$</p>
---	--

Алюміній — III група, головна підгрупа



Фізичні властивості: срібно-білий метал, пластичний, легкий ($2,7 \text{ г/см}^3$), добре проводить тепло та електричний струм. Температура плавлення = 660°C

Знаходження в природі: багато гірських порід по своєму складу – алюмосилікати (Al, O, Si, лужні та лужноземельні)

глини – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$

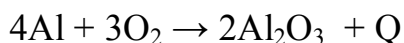
боксити – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

нефеліни – $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$

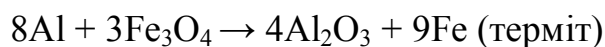
Хімічні властивості: алюміній – активний метал, відновник, активність понижена із-за захисної плівки Al_2O_3 .

Взаємодія з простими речовинами:

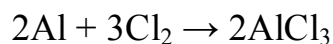
1) взаємодія з киснем (покривається плівкою оксиду, але в подрібненому стані горить з виділенням великої кількості тепла)



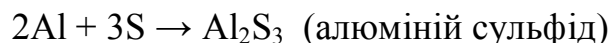
Алюмотермія – одержання металів, кількість теплоти утворення яких менша, ніж Al_2O_3 (Fe, Cr, Mn, Ti, W) :



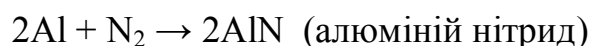
2) взаємодія з галогенами (на холоді)



3) взаємодія з сіркою (при нагріванні)

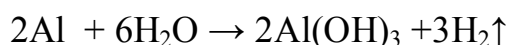


4) взаємодія з азотом (при нагріванні)

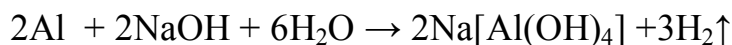


Взаємодія з складними речовинами:

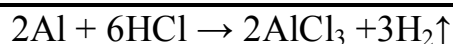
1) взаємодія з водою (після руйнування плівки Al_2O_3)



2) розчиняється в лугах



3) взаємодія з кислотами

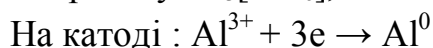


З концентрованими HNO_3 і H_2SO_4 на холоді не взаємодіє – пасивується; при нагріванні :

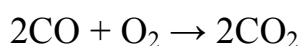
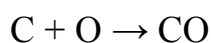
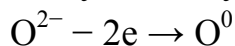


Добування : електролізом (при цьому використовується велика кількість енергії)

Руда, боксит \rightarrow очистка від домішок \rightarrow обезводнення \rightarrow електроліз : 950°C , в розплаві кріоліту $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, так як Al_2O_3 не проводить електричний струм;



На вугільному аноді (витрачається в процесі електролізу):



Сполуки алюмінію

<p>Алюміній оксид Al_2O_3 – дуже твердий (корунд)</p> <p><i>Добування:</i> $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Властивості: амфотерний оксид $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$; з водою не взаємодіє.</p> <p>Сплавлення: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2$ (метаалюмінати)</p>	<p>Алюміній гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$</p> <p><i>Добування:</i> осадження з солей $\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}$ $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{HCl} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>Амфотерні властивості: $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$</p>	<p>Солі Al^{3+} добре розчинні в воді (крім AlPO_4), гідролізують (кисле середовище)</p>
---	--	--

МЕТАЛИ ПОБІЧНИХ ПІДГРУП

Ферум — VIII група, побічна підгрупа

Електронна будова атома: $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^6 4S^2$ – 8 валентних електронів; не всі з них бувають участь в утворенні хімічних зв'язків.

Фізичні властивості: значною мірою залежать від наявності домішок; ковкий та твердий метал

Знаходження в природі: ферум входить до складу багатьох руд:

магнітний залізняк – Fe_3O_4

бурий залізняк – $Fe_2O_3 \cdot H_2O$; $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$

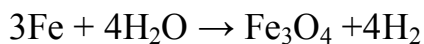
червоний залізняк – Fe_2O_3

шпатовий залізняк – $FeCO_3$

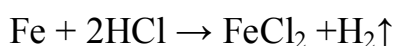
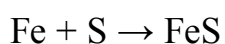
пірит – FeS_2 _____

Хімічні властивості: хімічна активність середня; характерні ступені окислення +2, +3, +6.

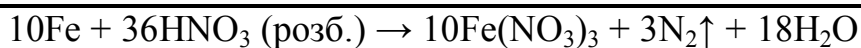
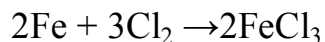
1. Взаємодія з водяною парою при температурі червоного каління ($400^{\circ}C$):



2. Взаємодія зі слабкими окисниками – утворюються сполуки феруму (II):



-
3. Взаємодія з сильними окисниками – утворюються сполуки феруму (III):



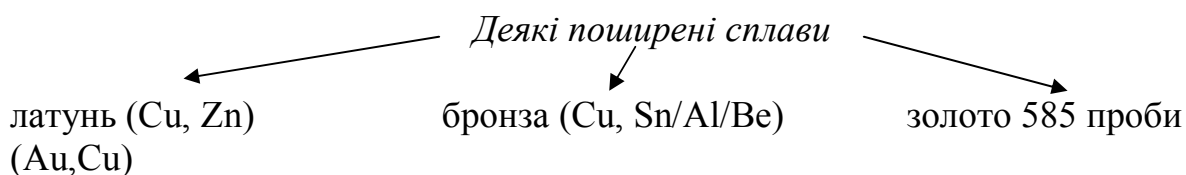
4. Не взаємодіє з концентрованою сульфатною та нітратною кислотами.
-

Сполуки феруму

<p>Ферум (II) оксид FeO – порошок чорного кольору Добування: $Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2FeO + H_2O$ $FeC_2O_4 \rightarrow FeO + CO_2 + CO$ $Fe(OH)_2 \rightarrow FeO + H_2O$ Властивості: основний оксид $2HCl + FeO \rightarrow FeCl_2 + H_2O$</p>	<p>Ферум (II) гідроксид $Fe(OH)_2$ аморфний безбарвний (зеленуватий завдяки домішкам), нерозчинний у воді (слабка основа) Взаємодіє з кислотами $Fe(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + 2H_2O$ Розкладається при нагріванні $Fe(OH)_2 \rightarrow FeO + H_2O$ Легко окиснюється, знаходячись у вологому стані на повітрі: $4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3$</p>	<p>Якісна реакція на Fe^{2+}: $3FeCl_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6KCl$ турнбулева синька</p>
<p>Ферум (III) оксид Fe_2O_3 – порошок бурого кольору Добування: $2FeSO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$ $4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ Властивості: амфотерний оксид з переважанням основних властивостей $Fe(OH)_3 + 3KOH (конц.) \rightarrow K_3[Fe(OH)_6]$ $Fe(OH)_3 + 3HCl \rightarrow FeCl_3 + 3H_2O$</p>	<p>Ферум (III) гідроксид $Fe(OH)_3$ кристалічний бурий, нерозчинний у воді (слабка основа) Взаємодіє з кислотами $2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ Розкладається при нагріванні $2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$ Відновити до $Fe(OH)_2$ не вдається</p>	<p>Якісні реакції на Fe^{3+}: $FeCl_3 + 3NH_4SCN \rightarrow Fe(SCN)_3 + 3NH_4Cl$ червоний $4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$ берлінська блакить - синя</p>

Сплави

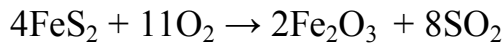
Сплави – це однорідні суміші двох (або більше) металів. Можуть містити неметали як домішки.



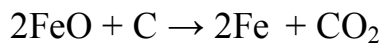
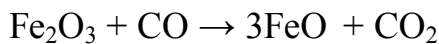
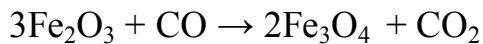
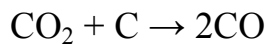
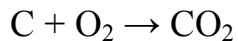
Одержання сплавів заліза із руд

Входять такі етапи:

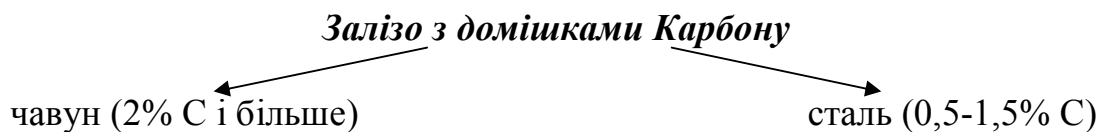
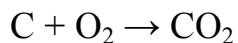
1) випалювання руди:



2) відновлення оксиду феруму – утворюється чавун:

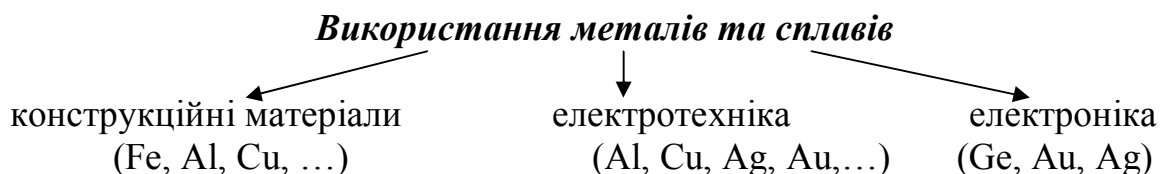


3) видалення з чавуну надлишкового вуглецю – утворюється сталь:



Леговані сталі – це сталі, які містять істотні домішки (2% і більше) перехідного (Cr, Ni, Mn, Ti, Zr тощо) металу. Мають особливі властивості (жаростійкість, кислототривкість, корозійна стійкість тощо).

Нержавіюча сталь містить до 12% хрому.



6.6 Гальванічні елементи

Основні принципи, що лежать у основі дії гальванічних елементів, тісно пов'язані з особливістю кристалічної структури металів. Якщо занурити

активний метал, наприклад, цинк у водний розчин його солі (ZnSO_4), то іони цинку почнуть переходити в розчин під впливом електростатичних сил, що діють з боку полярних молекул води. В зв'язку з цим метал, у якому залишається надлишок електронів, заряджається негативно, а розчин довкола металу – позитивно. (рис. 6.3). Кількість іонів цинку, що переходять у розчин, дуже мала. Негативний заряд, який виникає на металі, починає притягувати назад іони цинку. Так, через деякий час настає рівновага: кількість іонів, що залишають гратку металу дорівнює кількості іонів, що повертаються на метал.

Цій рівновазі відповідає відповідний рівноважний електродний потенціал.

Іони, що перейшли до розчину не можуть розподілятися рівномірно в об'ємі розчину, а у наслідок електростатичного тяжіння до негативного зарядженого металу розташовуються близько до поверхні і утворюють подвійний електричний шар (рис. 6.3).

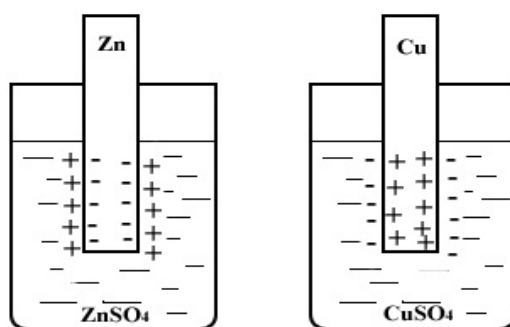


Рисунок 6.3 – Утворення подвійного електричного шару

Для малоактивних металів рівноважна концентрація іонів набагато менша. Якщо занурити малоактивний метал (наприклад мідь) у розчин його солі (CuSO_4) з концентрацією більшою, чим рівноважна концентрація іонів міді, то частина катіонів перейде з розчину на електрод. Поверхня електрода заряджається позитивно, а розчин – негативно за рахунок залишкової кількості аніонів (рис. 6.3).

Для того щоб порушити рівноважний стан подвійних електричних шарів, треба щоб у процесі переходу іонів активного металу в розчин його електрони

перетікали на неактивний метал. Такі умови можна забезпечити в гальванічному елементі (рис. 6.4).

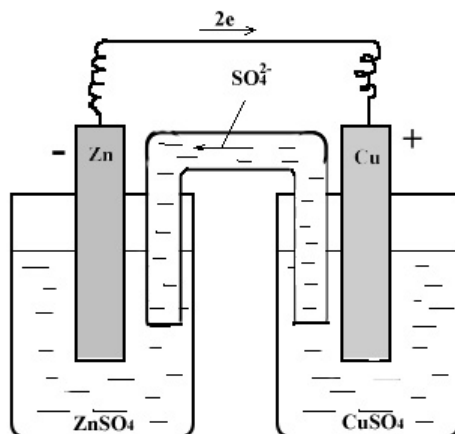


Рисунок 6.4 – Гальванічний елемент

Якщо сполучити дві пластини (цинкову та мідну) провідником, то накопичені на цинку електрони будуть перетікати до мідної пластини. Таким чином цинк знову отримає можливість посылати все нові та нові кількості іонів цинку в розчин. На мідній пластині іони міді будуть розряджатися і виділятися у вигляді металічної міді. Цей процес відбуватиметься доти, доки не розчиниться весь цинк, або не буде використано всю мідну сіль (CuSO_4). Процеси, що відбуваються на мідно-цинковому гальванічному елементі можна відобразити такими рівняннями:

негативний електрод (анод) $\text{Zn}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ анодний процес

позитивний електрод (катод) $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ катодний процес

$\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$ сумарний процес

Таким чином за рахунок протікання цієї окисно-відновної хімічної реакції в мідно-цинковому гальванічному елементі утворюється безперервний потік електронів (електричний струм).

Гальванічним (електрохімічним) елементом називається прилад для отримання електричного струму за рахунок електрохімічних реакцій.

Електрохімічний ланцюг є рівноважним за умови, що електрохімічна рівновага спостерігається на кожній фазовій

межі, а різниця потенціалів ланцюга скомпенсована різницею потенціалів від зовнішнього джерела струму.

ЕРС – електрорушійна сила E (В) дорівнює різниці, електродних потенціалів його півелементів

$$E = \varphi_K - \varphi_A$$

де φ_K – потенціал катодного електроду (правий півелемент);

φ_A – потенціал анодного електроду (лівий півелемент).

Півелемент або електрод – це електрохімічна система, містить що найменше дві фази, одна з яких є провідником першого роду (металом), друга – провідником другого роду (розчином електроліту). В нашому випадку металева пластинка, занурена в розчин солі цього металу.

ЕРС гальванічного елемента завжди позитивна, тому що відповідає процесу, який відбувається самодовільно з позитивною роботою ($\Delta G < 0$). ЕРС ланцюга вважається позитивною, якщо катіони під час роботи ланцюга переходять у розчин від електрода, що записаний ліворуч (анода), у напрямку до електрода, що записаний праворуч (катода). В тому ж напрямку рухаються й електрони в зовнішньому ланцюгу. Таким чином, при записі елемента, лівий електрод завжди має потенціал менший ніж правий, а для електрохімічного ланцюга: ліворуч розташовують електрод, що має негативний потенціал; розчини обох електродів відокремлюють від металу однією вертикальною лінією. Контакт двох розчинів показують двома суцільними лініями, якщо між розчинами знаходиться сольовий місток. У такому разі потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів (дифузійний потенціал) зведено до мінімального значення і він залишається сталим під час вимірювань. Отже, мідно-цинковий гальванічний елемент можна записати так:



За умовно-нульовий потенціал обрано потенціал стандартного водневого електрода (рис. 6.5):

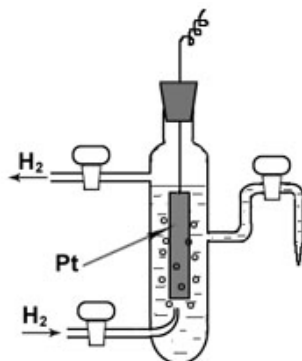


Рисунок 6.5 – Стандартний водневий електрод

$\text{H}^+ | \text{H}_2 (p_{\text{H}_2} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}) \text{Pt}$ в якому активність (молярна концентрація)

іонів водню в розчині дорівнює одиниці. Електродна реакція $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$.

Електродним потенціалом метала називається величина, що дорівнює ЕРС гальванічного елемента, складеного з даного електрода і стандартного водневого електрода, що знаходиться в розчині з одиничною активністю (молярною концентрацією) іонів водню з тиском водню $1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Стандартний електродний потенціал металу відповідає потенціалу даного металу (електрода) в розчині з активністю (молярною концентрацією) іонів даного металу що дорівнюють одиниці. Наприклад для знаходження електродного потенціалу цинкового електрода треба скласти гальванічний елемент (рис. 6.6):



Рисунок 6.6 – Визначення стандартного потенціала цинка



$$1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \quad 1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

ЕРС цього елементу, в якому відбувається реакція $\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$, дорівнює $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.762\text{В}$.

Електродний потенціал півелемента, в якому відбувається окисний процес, наприклад $\text{Me}^{n+} + 2e^- \rightarrow \text{Me}$ розраховують за рівнянням Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c(\text{Me}^{n+}),$$

де $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – електродний потенціал метала

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартний електродний потенціал

R – газова стала

T – температура в К

F – число Фарадея

n – кількість електронів, що беруть участь у елементарному електрохімічному процесі.

Якщо взяти $\theta = 2.303 \frac{RT}{F}$, то при активності металу (молярній концентрації), що дорівнює одиниці отримаємо спрощене рівняння:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0.059}{n} \ln c(\text{Me}^{n+}), \text{ або при } 25^\circ\text{C:}$$

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{\theta}{n} \ln c(\text{Me}^{n+})$$

Так, для гальванічного елемента з метою знаходження стандартного електродного потенціалу цинку запишемо:

$$E = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c(\text{Zn}^{2+}), \text{ якщо}$$

$$c(\text{Zn}^{2+}) = 1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}, \text{ то маємо } E = 0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

Якщо розмістити стандартні електродні потенціали металів, виміряних відносно стандартного водневого електрода, в порядку збільшення значення електродного потенціалу, то утворюється ряд напруг металів (табл. 1).

Теоретичне й практичне значення ряду напруг металів полягає в тому, що всі елементи в ньому розміщені в залежності від їх електрохімічних властивостей. Водень займає центральне положення. До нього зліва направо розміщені активні метали з негативними потенціалами. Після водню справа розміщені малоактивні метали з позитивними потенціалами. Основні висновки, які можна зробити виходячи з положення металу в ряді напруг:

1. Числові величини електродного потенціалу в ряді напруг для кожного металу є його стандартними потенціалами у вольтах, відносно стандартного водневого електрода, потенціал якого прийнято вважати таким, що дорівнює нулю.

2. Кожен метал цього ряду, що стоїть лівіше витискує всі метали, що стоять справа, з розчинів їх солей.

3. Метали, що стоять у ряду до водню витискують водень з розчинів неокиснювальних кислот.

Зробимо розрахунок ЕРС для гальванічного елемента:



$$0.1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \quad 0.01 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

$$E = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}};$$

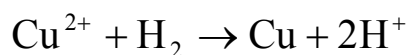
$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg 0.01 = 0.34 - 0.059 = 0.28\text{В};$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg 0.1 = -0.76 - 0.03 = -0.79\text{В};$$

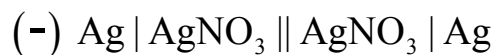
$$E = 0.28 - (-0.79) = 1.07 \approx 1.1\text{В}.$$

Розрізняють гальванічні елементи:

а) хімічні, в яких ЕРС виникає внаслідок різної хімічної природи електродів. Під час їхньої роботи відбуваються хімічні перетворення компонентів. Наприклад, у гальванічному елементі



б) концентраційні елементи, що складаються з ідентичних за фізичним станом і хімічною природою учасників окисно-відновного процесу. Наприклад два, однакових метала, які занурено в розчин солі того ж метала, з різною концентрацією. Анодом є півелемент з меншою концентрацією розчину солі:



$$0.01 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \quad 0.1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$$

ЕРС виникає за рахунок дифузії іонів, а не за рахунок хімічної реакції.

Тема 7 Корозія металів

7.1 Основна термінологія

Згідно з міжнародним стандартом, ISO-8044 *корозія* – процес самодовільної фізико-хімічної взаємодії між металом і середовищем, який призводить до зміни властивостей металу (часто до втрати його функціональних характеристик), середовища або технічної системи, частинами якої вони є.

Таким чином, характерні ознаки свідчать, що корозія:

- процес, хоча такий термін іноді не досить коректно застосовують і для позначення ефекту пошкодження, тобто вже наслідків корозії (наприклад, «поверхня деталі вкрита корозією»);
- процес самодовільний, завжди негативного забарвлення, пов'язаний з погіршенням властивостей металів і виробів з них;
- має як об'єкт руйнування тільки метали і сплави, а не матеріали взагалі (не зовсім доречним буде вживання словосполучень типу «корозія бетону», «корозія гумового покриття»).

Середовище, що викликає корозію, називають *корозійним* або *агресивним*. Внаслідок взаємодії металу і корозійного середовища утворюються хімічні сполуки, які називають *продуктами корозії*, а зумовлені цією взаємодією зміни стану або властивостей окремих складових цієї системи – *корозійним ефектом*. Чинники, що впливають на швидкість, вид та розподіл корозії, називають *чинниками корозії* (факторами корозії). Чинники, пов'язані з природою металу (хімічний склад, структура, стан поверхні), називають *внутрішніми*, а зумовлені впливом корозійного середовища (склад, гідро- або аеродинамічні умови, тиск, температура, механічні навантаження) – *зовнішніми чинниками*.

Здатність металів протистояти корозійному впливу середовища називають *корозійною стійкістю* або *корозійним (хімічним) опором*.

Основною причиною корозії металів є їхня термодинамічна нестійкість у середовищі, тому більшість металів у земній корі знаходиться в окисненому стані у вигляді різноманітних сполук.

Корозійні процеси перебігають на межі поділу фаз під час взаємодії твердої речовини (металу) з газом або рідиною, тому їх називають *гетерогенними*. Швидкість таких процесів залежить від властивостей твердої фази, агресивного середовища і особливостей стану міжфазової межі. Найпростіша схема гетерогенного процесу включає наступні етапи:

- транспортування речовин до поверхні поділу фаз;
- хімічну взаємодію;
- відведення продуктів з реакційної зони.

Кожен з етапів складається з елементарних стадій, сукупність та послідовність перебігу яких становить *механізм взаємодії*. Стадії можуть бути послідовними або паралельними, тому швидкість корозійного процесу буде визначатися швидкістю найповільнішої з послідовних стадій (яку називають *лімітуючою*) або найшвидшої з паралельних. Встановлення природи та параметрів такої стадії – ключове завдання корозійних досліджень, адже за рахунок впливу на хід визначальної стадії можна гальмувати корозійне руйнування в цілому.

7.2 Класифікація корозійних процесів

Для класифікації численних корозійних явищ використовують різні ознаки, найбільш значущими серед яких є:

- механізм реакцій взаємодії металу з середовищем;
- геометрія руйнування поверхні або об'єму металу;
- умови експлуатації та вид корозійного середовища;
- характер додаткових збурень, які впливають на метал водночас із дією корозійного середовища.

За механізмом взаємодії (рис. 7.1) розрізняють *хімічну* та *електрохімічну* корозію; окремо виділяють *мікробіологічну* і *радіаційну*.

Електрохімічну корозію можна спостерігати в електропровідних середовищах (в більшості випадків – у присутності вологи): у водних розчинах електrolітів, в атмосфері під плівками вологи на поверхні, в ґрунті, розплавах електrolітів, коли на поверхні металу одночасно перебігають паралельні реакції, швидкість яких залежить від електродного потенціалу: *анодна* (іонізація металу M з переходом іонів у розчин електrolіту)



і *катодна* (відновлення окисника Ox)



де *Red* – відновлена форма окисника.

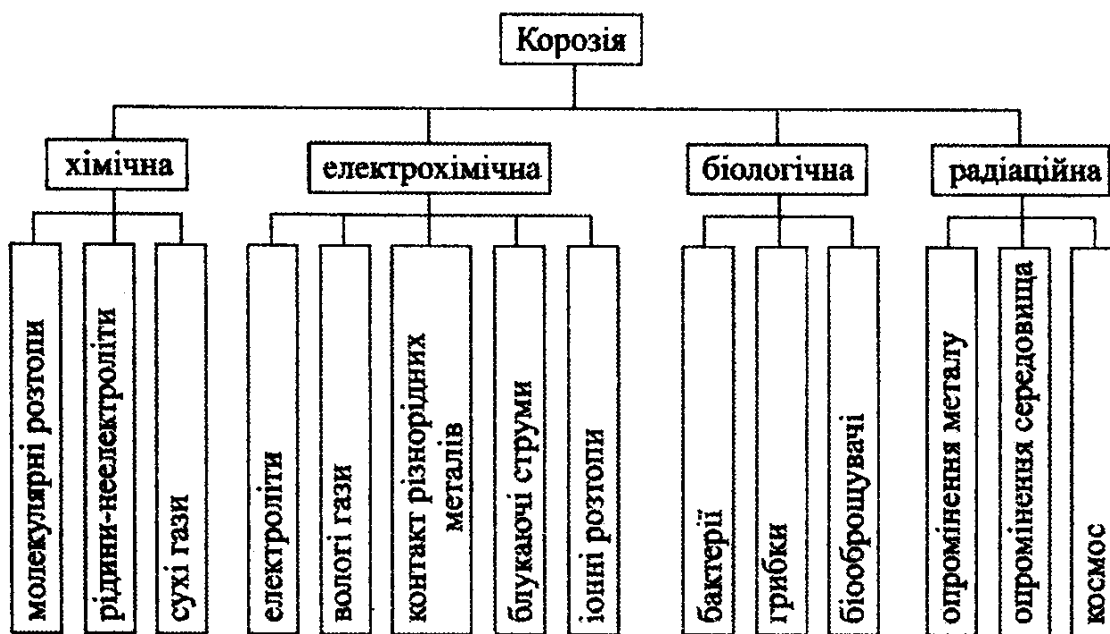


Рисунок 7.1 – Вплив умов реалізації на механізм корозійних процесів

Реакції (7.1) і (7.2) є супряженими, пов'язаними між собою балансом електричних зарядів: електрони, що вивільняються в процесі окиснення металу, переходять до окисника, який відновлюється. На поверхні металу або в об'ємі електроліту можлива взаємодія між продуктами анодної і катодної реакцій (вторинні процеси).

Хімічна корозія не супроводжується утворенням електричного струму і відбувається в одному акті безпосередньої взаємодії окисника та металу, коли відсутня можливість конденсації вологи на міжфазовій межі, наприклад



Біологічна корозія перебігає під впливом біологічних факторів, тобто мікро- (грибки, бактерії, найпростіші, лишайники) або макроорганізмів (рослини, тварини), які у своїй життєдіяльності ініціюють або каталізують реакції (7.1) і (7.2), споживають їх продукти та змінюють склад і природу середовища (зокрема pH), утворюють осади або плівки на поверхні металу і за рахунок цього впливають на перебіг реакції.

Радіаційна корозія має місце при опроміненні металу та корозійного середовища або однієї із складових.

За характером пошкодження поверхні металу або порушення його фізико-хімічних властивостей, незалежно від того, як відбувалася взаємодія з середовищем, корозійні руйнування поділяють на декілька видів.

Корозію називають *загальною* або *суцільною*, якщо нею охоплена вся поверхня металу. Суцільну корозію поділяють на *рівномірну* і *нерівномірну* залежно від глибини та площі корозійного руйнування поверхні металу (рис. 7.2).

При *місцевій* (локальній) корозії руйнуються окремі ділянки поверхні металу, і ступінь їхнього пошкодження неоднаковий. Корозія *плямами* відрізняється руйнуванням металу на порівняно невелику глибину (корозія латуні в морській воді), а корозія у вигляді *виразок* – більшою глибиною проникнення в шар металу (корозія сталі в ґрунті). *Точкова корозія* (*пітінг*) пов'язана з руйнуванням металу у вигляді точкових пошкоджень, які для тонкошарових виробів можуть перерости в наскрізні (корозія нержавіючої сталі в морській воді).

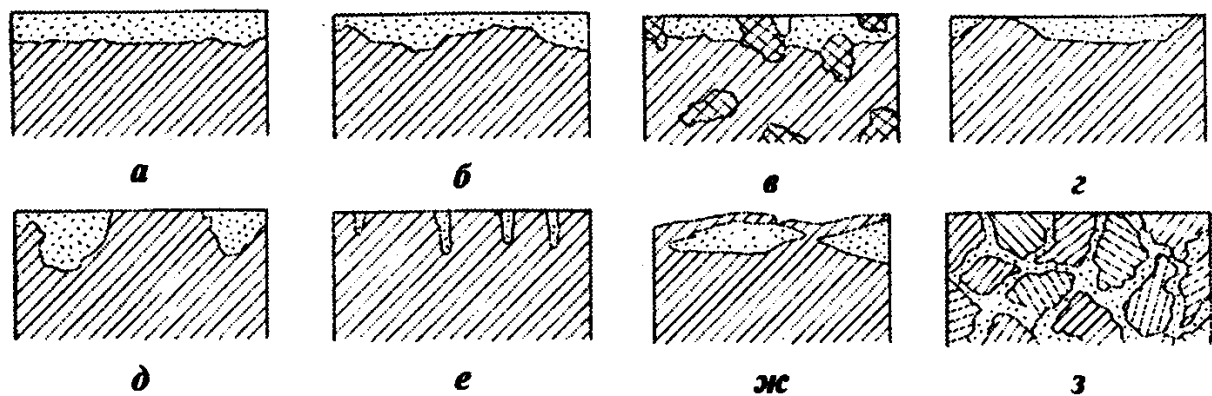


Рисунок 7.2 – Види корозійних пошкоджень: *а* – суцільна рівномірна;

б – суцільна нерівномірна; *в* – структурно-вибіркова; *г* – плямами;

д – виразкова; *е* – точкова (пітінгова); *ж* – підповерхнева; *з* – міжкристалітна

Щілинна корозія – непропорційне зростання швидкості руйнування

металу під прокладками, у зазорах, нарізних з'єднаннях тощо. Вона розвивається на ділянках конструкцій, що знаходяться у щілинах. *Підповерхнева корозія* виникає, як правило, в умовах, коли метал руйнується переважно під поверхневими плівками, наприклад, під оксидними або іншими,

а продукти корозії виявляються зосередженими всередині металу. Один із найбільш небезпечних видів корозії – *міжкристалітна*, яка, не пошкоджує зерен металу, але проникає вглиб за рахунок руйнування менш стійких меж зерен.

Місцева корозія більш небезпечна, ніж суцільна, бо значно знижує опір металів або призводить до утворення наскрізних дефектів у металевих виробах.

Вибіркова (селективна) корозія характерна для сплавів, які мають декілька структурних компонентів, і сплавів типу твердих розчинів. В першому випадку корозію називають *структурно-вибірковою*, а в другому – *компонентно-вибірковою*.

За умовами експлуатації та видом корозійного середовища (рис. 1.4) розрізняють:

- *атмосферну* корозію – руйнування металу при температурі та вологості навколишнього середовища, в тому числі під дією газів, що забруднюють атмосферу (CO_2 , SO_2 , NO_2 , NH_3 , HCl), частинок солі, вугільного пилу;
- *підземну* корозію – руйнування металів в ґрунтах, що відрізняються хімічним складом, вологістю, ступенем аерації та поруватості;

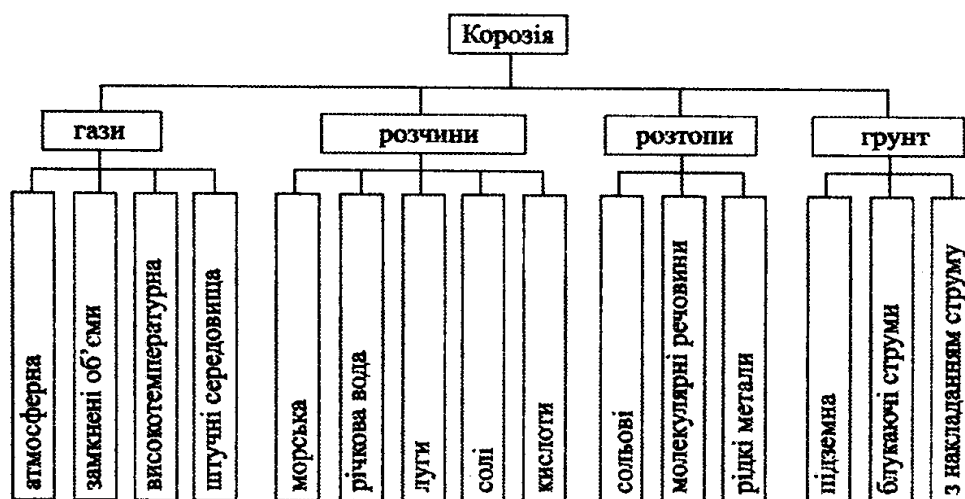


Рисунок 7.3 – Класифікація корозійних процесів за умовами експлуатації

➤ *морську корозію* – руйнування металів у морській воді і морській атмосфері, що відрізняються високим вмістом хлорид-іонів, електропровідністю, широким іонним і газовим складом, суттєвим впливом біологічних чинників;

➤ *корозію в розплавах електролітів* – солей та лугів, що призводить до корозійного руйнування металів і сплавів або зниження вмісту карбону у сталях залежно від складу середовища, його температури та наявності домішок.

Серед випадків корозії, що відрізняються за характером додаткового впливу, крім радіаційного, слід виділити:

➤ *корозійно-механічне руйнування (корозійне розтріскування, корозійна втома)*, що розвивається в зоні дії механічних навантажень;

➤ *корозія при терті (фретинг- та ерозійна корозія)* – руйнування металу при одночасному впливі корозійного середовища і сили тертя;

➤ *кавітаційна корозія* – при одночасному корозійному і ударному впливі агресивного середовища;

➤ *біметалева або контактна* – корозійне руйнування металу, який знаходиться в електричному контакті з іншим металом;

➤ *корозія під дією блукаючих струмів* – руйнування металів під впливом агресивного електропровідного середовища і джерел постійного струму високої напруги (наземний електротранспорт або поїзди метро, лінії електропередач або електрозварювальні апарати постійного струму, потужні електролізери).

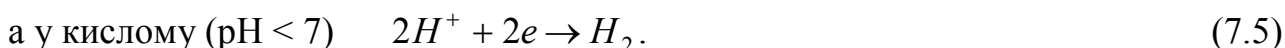
Основні причини корозії

Основна причина корозії металів і сплавів полягає у їх термодинамічній нестійкості. Термодинамічною характеристикою імовірності само довільного перебігу будь-якого хімічного процесу за даних умов є значення зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гіббса) ΔG . Якщо ця зміна є негативною ($\Delta G < 0$), корозійний процес у системі термодинамічно імовірний і відбувається самодовільно. Оскільки ΔG пов'язана зі стандартними потенціала-

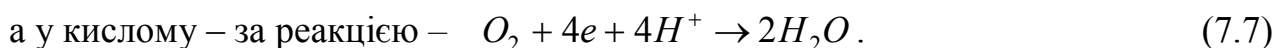
ми металу E_a^0 та окисника E_k^0 співвідношенням (6.1), для виконання умови $\Delta G < 0$ ΔE має бути позитивною величиною, а отже, $E_k > E_a$. Таким чином, необхідною умовою перебігу корозійного процесу є наявність у складі агресивного середовища такого окисника (який називають *деполяризатором*), потенціал відновлення якого більший за потенціал металу.

Для визначення потенціалу відновлення окисника необхідно знати, який компонент агресивного середовища буде деполяризатором. У водних розчинах, як правило, окисниками металів є гідроген-іони та розчинений кисень.

Відновлення гідроген-іонів (*воднева деполяризація*) в нейтральному та лужному середовищах ($pH > 7$) перебігає за реакцією



Відновлення розчиненого кисню (*киснева деполяризація*) відбувається в нейтральному і лужному середовищах за сумарною реакцією



Рівноваги, пов'язані тільки з обміном електричними зарядами:

Рівноважні потенціали реакцій (7.4), (7.5), (7.6), (7.7) за такими рівняннями:

$$E_{OH^-/O_2} = E_{OH^-/O_2}^0 + 2,3 \frac{RT}{4F} \lg \left(\frac{p_{O_2}}{a_{OH^-}^4} \right), \quad (7.8)$$

де p_{O_2} – парціальний тиск кисню. Якщо тиск дорівнює 101,325 кПа, для стандартних умов одержимо рівняння для наближеної оцінки потенціалу відновлення кисню:

$$E_{OH^-/O_2} = 1,23 - 0,059 pH. \quad (7.9)$$

Метали, електродний потенціал яких менший за рівноважний потенціал водневого електроду в даному середовищі, можуть кородувати з водневою та кисневою деполяризацією одночасно. Якщо ж потенціал металу більший за рівноважний потенціал відновлення гідроген-іонів, але менший за E_{OH^-/O_2} , то метал кородує тільки з кисневою деполяризацією. Корозію благородних металів, потенціали яких більші за рівноважний потенціал відновлення кисню в даному середовищі, можуть викликати лише сильні окисники, що мають потенціал більш позитивний порівняно з потенціалом реакції (3.4). Таким чином, на основі зіставлення потенціалів металу і деполяризатора можна зробити висновок про імовірність корозійного процесу.

Діаграми E -рН (діаграми Пурбе)

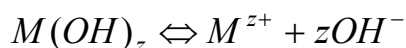
Для оцінки термодинамічної можливості електрохімічної корозії і визначення стійкості металів у водних середовищах доцільно використовувати діаграми стану «метал / вода», що називають діаграмами Пурбе. Діаграми Пурбе являють собою залежність потенціалу реакції від рН середовища для електрохімічних систем в умовах рівноваги і дозволяють визначити імовірність перебігу тих або інших реакцій у даному середовищі. Вони враховують три можливих типи рівноваг у системі «метал / вода»:

- рівноваги, пов'язані тільки з обміном електричними зарядами:

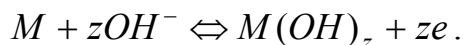


які визначаються лише значенням потенціалу металу і не залежать від рН середовища;

- рівноваги, що залежать від рН середовища і потенціалу металу:



➤ рівноваги, які не пов'язані з обміном зарядами, а залежать лише від рН середовища:



Розглянемо застосування діаграми Пурбе для оцінки термодинамічної можливості корозійного руйнування заліза (рис. 7.4).

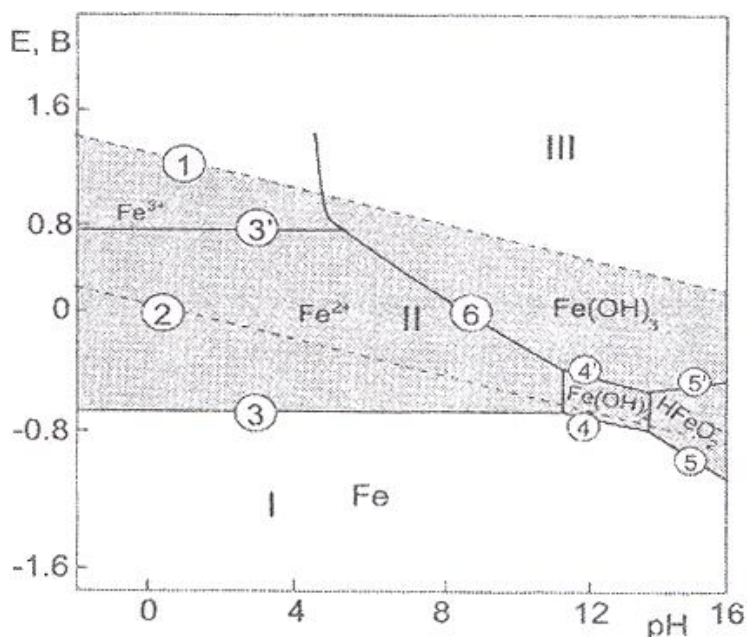
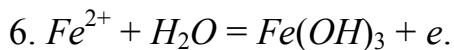
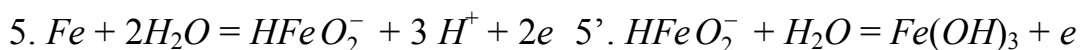
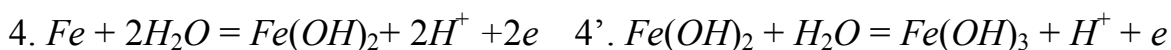
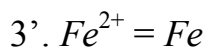
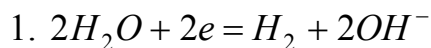


Рисунок 7.4 – Діаграма Пурбе (потенціал – рН) для системи $Fe - H_2O$ ($T = 298\text{ K}$)

Цифри на лініях відповідають наступним реакціям:



Виходячи з наведених найпростіших реакцій, якими, природно, не вичерпується вся їх сукупність, на діаграмі можна виділити три основних зони:

➤ I – розчинення заліза є термодинамічно неможливим процесом при даних значеннях рН і потенціалів;

➤ III – корозія з водневою і кисневою деполяризацією не відбувається, і метал є стійким, якщо відсутні більш сильні окисники з потенціалом, позитивнішим за потенціал відновлення кисню;

➤ II – імовірне активне розчинення або корозія заліза з водневою і кисневою або тільки з кисневою деполяризацією. При цьому характер продуктів корозії залежатиме від рН середовища і значення потенціалу. Так, при корозії з водневою деполяризацією утворюються сполуки феруму (II), розчинні в кислому і сильно лужному середовищі, а з кисневою – переважно сполуки феруму (III), розчинність яких істотно нижча.

Таким чином, діаграми Пурбе дозволяють для кожного металу виявити області потенціалів і рН середовища, при яких він не кородує, а водночас й обґрунтувати застосування тих або інших засобів протикорозійного захисту.

Слід зауважити, що зробити висновок про швидкість корозійного руйнування металу на підставі аналізу лише термодинамічних даних неможливо, бо швидкість корозії, як і будь-якого іншого процесу, визначається співвідношенням значень рушійної сили (РС) і опору процесу R_n . *Термодинамічною рушійною силою корозії* є різниця потенціалів деполяризатора і металу ΔE , але при цьому швидкість корозійного процесу залежить від безлічі діючих водночас чинників, як внутрішніх, що характеризують природу і стан металу, так і зовнішніх, що відбивають склад агресивного середовища та умови перебігу процесу. Для встановлення швидкості термодинамічно можливого процесу необхідна інформація про механізм і кінетику супряжених (анодної та катодної) реакцій корозійного процесу.

Механізм виникнення електрохімічної корозії

Електрохімічна корозія виникає при контакті металу з розчином або розплавом електроліту, що містить деполяризатор. Поверхня будь-якого металу або сплаву є гетерогенною і складається з безлічі ділянок, що різняться за фізичними і хімічними властивостями, тому при контакті з розчином електроліту такі ділянки набувають різних потенціалів. Внаслідок цього на поверхні металу формується мережа короткозамкнених мікрогальванічних елементів, причому ділянки з більш негативним потенціалом стають місцем окиснення металу, тоб-

то анодними, а на ділянках з більш позитивним потенціалом (катодних) відбувається відновлення окисника (деполяризатора) (рис. 7.5). Теорія, що пояснює таким чином механізм виникнення корозійного процесу, була запропонована швейцарським хіміком де ла Рівом ще у XIX сторіччі й розвинута російським вченим Г.В.Акимовим. Головними причинами виникнення гетерогенності поверхні металу та мережі короткозамкнених мікрогальванічних елементів є неоднорідність металічної фази (наявність мікродомішок у металі, різних за товщиною і поруватістю плівок, анізотропія металічного кристалу); неоднорідність рідкої фази (різна концентрація іонів металу, середовища та кисню біля поверхні металу), неоднорідність зовнішніх умов (нерівномірність температурного або електричного поля) (табл. 7.1).

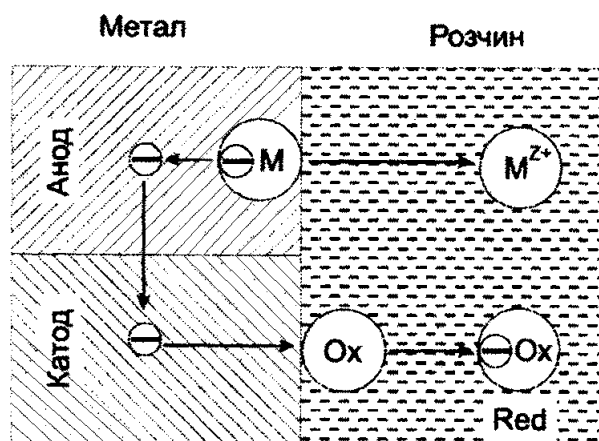

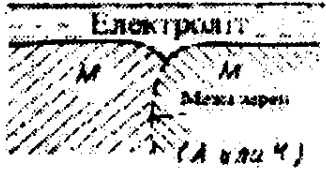
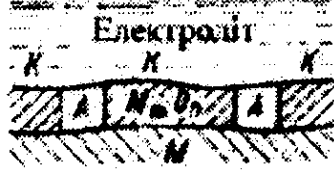





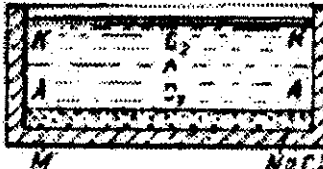
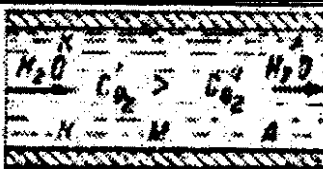

Рисунок 7.5 – Схема процесу електрохімічної корозії

Оскільки анодна і катодна реакції проходять одночасно і є супряженими, то уповільнення однієї з них гальмує іншу, а отже, і корозійний процес у цілому. Слід відзначити, що розподіл анодних і катодних ділянок на поверхні металу не є сталим і може змінюватись. Так, у процесі корозії можлива взаємодія продуктів окиснення та відновлення між собою, з електролітом, розчиненими в ньому газами й утворення вторинних продуктів корозії. Якщо ці продукти є важкорозчинними сполуками (гідроксиди, фосфати, карбонати), то вони ускладнюють доступ електроліту та деполяризатора до поверхні металу і зменшують імовірність виходу іонів металу з кристалічних ґраток.

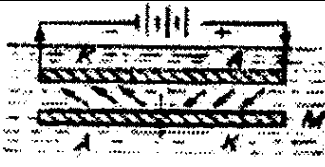
Таблиця 7.1 – Причини виникнення електрохімічної гетерогенності поверхні «метал/електроліт» (типи корозійних гальваноеlementів) за Н. Д. Томашоним

Тип гетерогенності		Розподіл анодних і катодних ділянок	
1		2	
Неоднорідність металічної фази	Макро- та микровключення		Включення з більшим електродним потенціалом є катодами
	Неоднорідність сплаву		Ділянки сплаву, збагачені компонентом з більшим електродним потенціалом, є катодами
Неоднорідність поверхні Металу	Наявність меж зерен і зерен кристалітів	-	Меж зерен можуть бути і анодами, і катодами щодо зерен
	Вихід дислокацій на поверхню металу	-	Область виходу дислокації звичайно є анодом
	Анізотропність металевого кристалу	-	Різні грані монокристалів можуть бути і анодами, і катодами
Субмікроскопічна неоднорідність поверхні металу	Наявність різних атомів у твердому розчині	-	Атоми з меншими потенціалами є анодами
Неоднорідність захисних плівок на поверхні металу	Макро- і мікропори в оксидній плівці		Метал у порах є анодом
	Нерівномірний розподіл вторинних продуктів корозії на поверхні металу		Ділянки металу під продуктами звичайно є анодами

Продовження таблиці 7.1

1		2	
Неоднорідність внутрішніх напружень у металі	Нерівномірна деформація		Більш деформовані ділянки металу є анодами
	Нерівномірність зовнішніх навантажень		Більш напружені ділянки металу є анодами
Тип гетерогенності		Розподіл анодних і катодних ділянок	
Неоднорідність рідкої фази	Нерівномірний розподіл концентрації іонів металу біля поверхні		Ділянки, контактуючі з більш розведеним розчином, є анодами
	Нерівномірний розподіл концентрації індиферентних солей у розчині біля поверхні металу		Ділянки металу в контакті з більш концентрованим розчином іонів-активаторів є анодами, а іонів-пасиваторів – катодами
	Нерівномірний розподіл рН розчину біля поверхні металу		Ділянки металу в контакті з більш кислим розчином є катодами
	Нерівномірний розподіл концентрації кисню або іншого окисника біля поверхні металу		Ділянки металу в контакті з більш концентрованим розчином кисню або іншого окисника є катодами
Неоднорідність фізичних умов	Нерівномірний розподіл температури біля поверхні металу		Більш нагріті ділянки металу є анодами

Продовження таблиці 7.1

1		2	
	Нерівномірний розподіл енергії опромінення біля поверхні		Більш інтенсивно опромінені ділянки металу є анодами
	Нерівномірний розподіл зовнішнього електричного поля		Ділянки металу, де катіони виходять Ю електроліту, є анодами

Тема 8 Захист металів від корозії

Класифікація засобів захисту

Більшість металів, що широко застосовують у промисловості й техніці, є нестійкими у навколишньому середовищі і кородують, тому заходи їх протикорозійного захисту планують вже на стадії проектування обладнання, що дозволяє економити мільйони тонн металів і сплавів та скорочувати прямі й непрямі збитки. Найбільш надійний спосіб боротьби з корозією – це виготовлення апаратів, машин та іншого обладнання з корозійностійких матеріалів. Однак його не завжди можна використати з економічних, технічних, технологічних та інших міркувань, зокрема через низьку пластичність та велику вартість таких матеріалів. Саме цьому більшість виробів виготовляють з дешевих і доступних матеріалів з наступним захистом їх від корозії. Відомі способи запобігання корозійному руйнуванню металів поділяють на три групи (рис. 8.1):

➤ ♦ *активні*, що змінюють природу металу та середовища або механізм і кінетику корозійних процесів: спеціальне легування для підвищення корозійної стійкості; усунення причин, що викликають корозію (зниження агресивності середовища, видалення деполяризаторів, введення інгібіторів); використання електрохімічного (анодного та катодного) захисту, який змінює механізм і знижує швидкість корозійних процесів;

➤ ♦ *пасивні*, які не впливають на природу металу та механізм корозії і здійснюються шляхом ізоляції конструкцій від агресивного середовища;

➤ ♦ *пасивно-активні*, що не впливають на природу металу, але дещо змінюють механізм корозійних процесів, – ізоляція поверхні металевими та неметалевими неорганічними покриттями.



Рисунок 8.1 – Класифікація способів захисту від корозії

До першої групи методів відносять ті, які *впливають на метал*:

➤ *раціональне конструювання* – видалення вузлів з агресивного середовища, виключення зон локального руйнування (ділянок накопичення вологи, щілин, зазорів, небажаних контактів металів і механічних напруг: при з'єднанні вузлів металоконструкцій слід віддавати перевагу зварним з'єднанням перед клепою та болтовими);

➤ *легування* – введення компонентів, що створюють об'ємний або поверхневий екрануючий шар, знижують катодну чи анодну активність сплаву, запобігають структурній корозії;

➤ *обробка поверхні* – термічна, механічна, хімічне або електрохімічне полірування;

➤ *нанесення захисних покриттів* постійної, короткочасної, періодичної дії.

До методів впливу на агресивне середовище та умови експлуатації відносять:

➤ *електрохімічний захист* (катодний, протекторний та анодний); о герметизацію обладнання;

➤ *осушення повітря* з використанням активованого вуглецю або силікагелю, підігрівом та додаванням нейтралізуючих речовин;

➤ *створення штучних середовищ* з леткими нейтралізуючими компонентами, інгібіторами; деаерація водних розчинів, застосування нейтральних або слаболужних середовищ.

До методів впливу на механізм і кінетику корозійних процесів належать *електрохімічний захист* (катодний, протекторний та анодний).

Окрему групу методів складають *комбіновані*, такі як:

➤ *комплекс методів впливу на метал* (обробка поверхні та нанесення покриттів);

➤ *комплекс методів впливу на середовище* (коригування рН розчинів і введення інгібіторів);

➤ *комплекс методів впливу на метал і середовище* (нанесення покриттів та змінення рН);

➤ *комплекс методів впливу на метал та механізм корозійного процесу* (нанесення покриттів і використання катодного захисту).

Вибір тих чи інших способів має здійснюватись на підставі системного підходу до протикорозійного захисту, що передбачає:

➤ *аналіз факторів*, які викликають руйнування металу, та виявлення найбільш значущих з них, виходячи з умов експлуатації та призначення металоконструкцій;

➤ обґрунтування показників пошкодження (ефектів пошкодження) для оцінки окремих видів корозійного руйнування і визначення їх граничних значень для даного виду техніки;

➤ вибір та розробка комплексу методів захисту металу від руйнування, що забезпечують відповідний термін його експлуатації, в межах якого ефекти пошкоджень не перевищують граничних значень.

Легування металів. Корозійностійкі сталі

Сплави феруму з карбоном залежно від вмісту останнього називають *сталями* ($C < 2,14 \%$) або *чавунами* ($C > 2,14 \%$). Додаванням легуючих домішок до складу вуглецевих сталей можна суттєво підвищити їх корозійний опір, тому такі корозійностійкі сталі носять назву *нержавіючих*. Нержавіючі сталі поділяють на три великі групи залежно від їх металургійної структури: мартенситні, феритні, аустенітні. При нагріванні вуглецевої сталі до високих температур вона утворює гранецентровану кубічну структуру, яку називають *аустенітною*. При відносно повільному охолодженні до кімнатної температури вона переходить в об'ємноцентровану структуру, що носить назву *феритної*, а якщо охолодження відбувається швидко, то виникає некубічна фаза – *мартенситна*. Ферит – м'який, мартенсит відзначається твердістю, тому сталі з високою твердістю одержують за рахунок перебудови їх структури у мартенситну, причому додавання хрому дозволяє одержувати мартенсит і при доволі низьких швидкостях охолодження.

Мартенситні сталі. Такі сталі завдяки легуванню хромом мають значну корозійну стійкість у поєднанні з високою міцністю та твердістю. Свою здатність до пасивації хром „поширює» і на сплави з ферумом за умови, що він входить до складу твердого розчину з концентрацією не менше 12%. У промисловості мартенситні нержавіючі сталі часто виготовляють з граничною кількістю хрому (близько 14%) без додавання інших легуючих компонентів.

Феритні сталі. Ці нержавіючі сталі з більш високим вмістом хрому мають підвищену корозійну стійкість порівняно з мартенситними сталями, але недостатні механічні властивості обмежують їх застосування. Феритні сталі мало схильні до атмосферної корозії, тому застосовуються для виготовлення деталей автомобілів, деяких архітектурних та інженерних споруд, технологічного обладнання для харчової і хімічної промисловості.

Аустенітні сталі. Сталі аустенітного класу є найбільш поширеними серед нержавіючих. Легування хромистих сталей такими елементами, як нікель, попереджає утворення мартенситу та фериту і зберігає аустенітну структуру при кімнатних температурах. Такі сталі мають підвищену, порівняно з хромистими, корозійну стійкість. Суттєвою їх щодо феритних сталей є їхня технологічність: ці сталі мають високу пластичність і в'язкість, добре зварюються. Для одержання аустенітної структури в сталь, що містить хрому 18% та карбону 0,1%, необхідно додати нікелю не менше, ніж 8...10%. Сталі з вмістом 18% *Cr* та 9... 10% *Ni* є найпоширенішими сталями аустенітного класу. Основним їх недоліком є схильність до міжкристалітної корозії, яка виникає, наприклад, якщо сталь при термообробці або зварюванні нагріти до температур 800...1100 К, оскільки це призведе до зв'язування хрому у карбіди (по межах зерен) та втрати матеріалом протикорозійних властивостей. Для підвищення стійкості проти МКК до складу сталей вводять елементи з більш високою карбідоутворюючою здатністю (титан, ніобій), а проти таких локальних видів корозії, як пітінгова та щілинна корозія, додають молібден, що приводить до необхідності введення й інших домішок для збереження аустенітної структури. Саме з таких корозійностійких сталей виготовляють численні деталі та вузли апаратів, що експлуатуються у корозійних середовищах хімічних і нафтохімічних виробництв, елементи теплообмінної апаратури.

Для позначення елементів у легованих корозійностійких сталях застосовують літери (табл. 8.1). Цифри після літери вказують приблизний вміст легуючого елемента у відсотках, лише вміст карбону наводять у сотих частках відсотка. Відсутність цифри після літери означає, що середній вміст елемента є

меншим або приблизно дорівнює 1%. При користуванні такими позначеннями треба пам'ятати, що карбон окремою літерою не позначають, але цифри, що відбивають його вміст у сталі, завжди стоять першими. Так, сталь складу 0,36...0,44% *C* та 0,8...1,1% *Cr* позначають як 40X; а сталь складу 0,27...0,34% *C*, 2,3...2,7 % *Cr*, 0,2...0,3% *Mo*, 0,06...0,12% *V* – 30X3МФ. Літера А відповідає присутності нітрогену як легуючого елемента тільки в тому випадку, коли стоїть у середині марки сталі, у кінці марки її наводять для позначення високоякісних інструментальних сталей (наприклад: 30ХГСА, 12ХНЗА).

Приклади найпоширеніших нержавіючих сталей наведено в таблиці 8.2.

Таблиця 8.1 – Позначення легуючих елементів корозійностійких сталей

Позначення	Елемент	Позначення	Елемент
А	нітроген	П	Фосфор
Б	ніобій	Р	Бор
В	вольфрам	С	Силіцій
Г	манган	Т	Титан
Д	купрум	Ф	Ванадій
К	кобальт	Х	Хром
М	молібден	Ц	Цирконій
Н	нікель	Ю	Алюміній

Таблиця 8.2 – Хімічний склад (%) і структура корозійностійких сталей

Сталь	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Ti</i>	Інші елементи	Структура
20X13	0,16.0,25	12...14	-	-	$Mn \leq 0,8$	Мартенсит
40X13	0,36...0,45	12...14	-	-	$Mn \leq 0,8$	- // -
12X17	менше 0,12	16...18	-	-	$Mn \leq 0,8$	Ферит
15X28	менше 0,15	27...30	-	-	$Mn \leq 0,8$	- // -
08X18Н10	менше 0,08	17...19	9...11	-	$Mn \leq 2$	Аустеніт
12X18Н9	менше 0,12	17...19	8...10	-	$Mn \leq 2$	- // -
12X18Н9Т	менше 0,12	17...19	8...9,5	0,6...0,8	$Mn \leq 2$	- // -
09X16Н4Б	0,08...0,12	16,...18	5,5...6,5	~0,1Nb	$Mn \leq 0,8$	Мартенсит
10X17Н13МЗТ	0,1	16...18	12...14	0,5...0,7	$Mn \leq 2$ $Mo \ 3..4$	Аустеніт

Примітка. Для всіх сталей: $S < 0,025 \%$; $P < 0,035 \%$; $Si < 0,8 \%$.

Захисні покриття

Покриття, що використовують для протикорозійного захисту металів, поділяють (рис. 8.2) на такі групи:

- *неорганічні* (металеві та неметалеві – оксидні, сольові, скломалеві);
- *органічні* (полімерні, лакофарбові, мастильні);
- *комбіновані* (композиційні, багат шарові).

Основною функцією будь-яких протикорозійних покриттів є ізоляція металу від агресивного середовища, тому головними вимогам до них будуть:

- достатня товщина і суцільність (відсутність пор);
- висока адгезія до металу-основи (міцність зчеплення);
- рівномірність розподілу по поверхні металу;
- непроникність для складових компонентів навколишнього середовища;
- твердість і зносостійкість;
- коефіцієнт теплового розширення покриття має бути близьким до відповідного коефіцієнта металу.

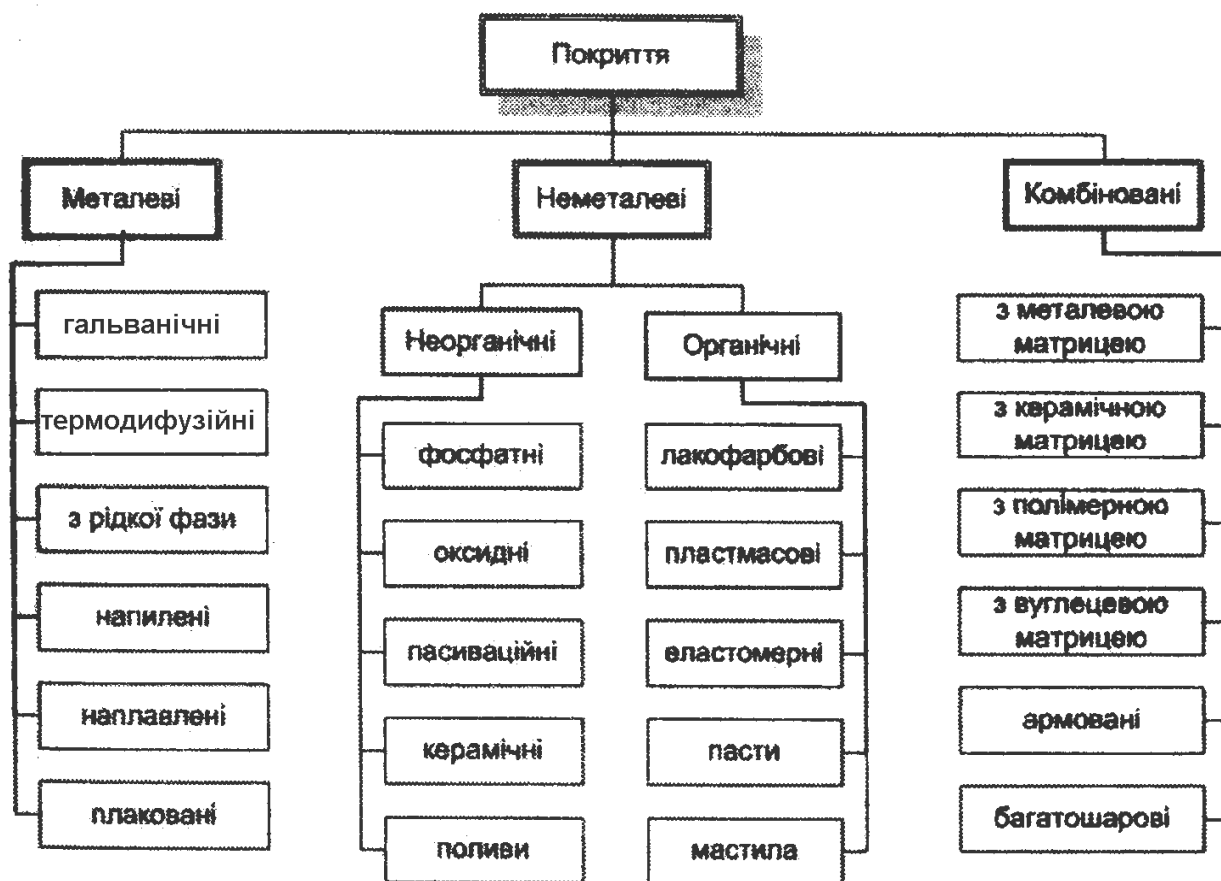


Рисунок 8.2 – Класифікація протикорозійних покриттів

Покриття неорганічні

Металеві покриття класифікують за призначенням на *захисні* (їх товщина залежить від умов експлуатації), *спеціальні* (теплоізоляційні, електротехнічні, зносостійкі, оптичні) та *декоративні*.

За механізмом захисної дії металеві покриття поділяють на *катодні* й *анодні*. Якщо покриття має більш позитивний потенціал, ніж захищуваний метал, його називають *катодним* (наприклад, мідне покриття сталевого виробу). При порушенні суцільності такого покриття на поверхні захищуваного металу відбуватиметься анодна реакція, і швидкість корозії різко зростатиме (рис. 8.3, а). Якщо покриття має більш негативний потенціал щодо металу основи, його називають *анодним* (наприклад, цинкове покриття на сталі). Таке покриття буде захищати метал не тільки механічно, а й електрохімічно, оскільки

ки на поверхні металу під покриттям, навіть при порушенні суцільності останнього, проходить катодна реакція відновлення деполаризатора (рис. 8.3, б).

Таким чином, катодне покриття повинно бути суцільним і непроникним для агресивного середовища, тоді як до поруватості анодного покриття ставляться менш високі вимоги, але його товщина повинна відповідати умовам експлуатації і забезпечувати певний термін захисту.

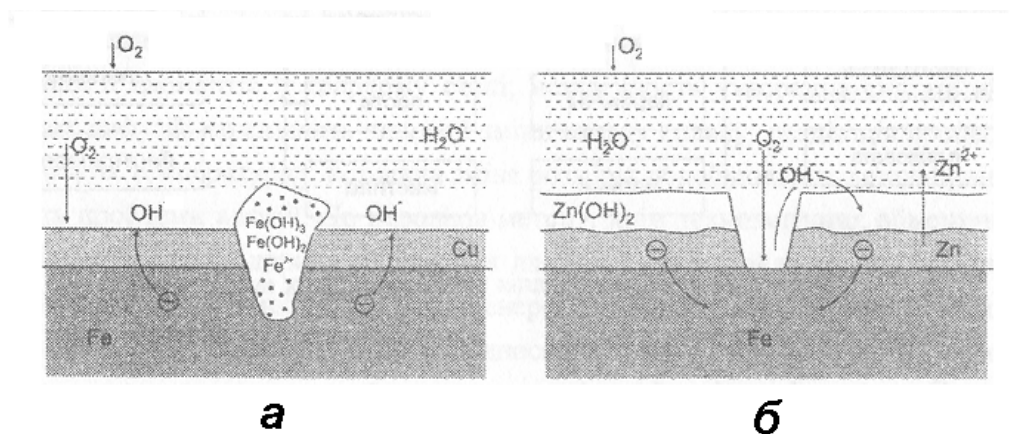


Рисунок 8.3 – Схема, що пояснює механізм захисної дії катодних (а) та анодних (б) покриттів

За способами нанесення металеві покриття поділяють на дві великі групи. Хімічні утворюються на поверхні металу внаслідок перебігу окисно-відновних реакцій у водних розчинах або катодного осадження. Контактні, або фізичні, наносять гарячим способом, термомеханічною, дифузійною металізацією, розпиленням.

Гарячий спосіб нанесення полягає у зануренні виробу на декілька секунд до ванни з розтопленим металом, який має низьку температуру плавлення, наприклад: з цинком, оловом, свинцем, алюмінієм. Перед нанесенням покриття поверхню металу обробляють флюсом, який, приміром, складається з 66,4% амоній хлориду, 6% гліцерину, 38,4% цинк хлориду. Флюс захищає розтоп від окислення і, крім того, видаляє з поверхні оксидні та інші плівки, що поліпшує адгезію основного металу до покриття. Гарячим способом наносять покриття на готові вироби, виготовлені здебільшого зі сталі і чавуну, і на напівфабрикати з них (листи, труби, дріт). Товщина покриття залежить від призначення виробу,

природи металу, температури, часу витримки виробу в розтопі й становить від декількох мікрометрів до міліметрів.

Гарячий спосіб не забезпечує отримання рівномірних за товщиною покриттів, тому не застосовується для виробів з вузькими отворами, різьбою та виробів великих розмірів.

Термомеханічний спосіб {планування} – це нанесення металевих покриттів шляхом гарячої прокатки, при якій утворюється стійке з'єднання двох металів за рахунок їхньої взаємної дифузії. Плакування застосовують для металів і сплавів, що гарно зварюються (вуглецеві, кислотостійкі сталі, дюралюміні, сплави міді тощо), й одержують дво- та багатошарові метали. Захисними покриттями при плакуванні є алюміній, тантал, молібден, титан, нікель, корозійно-стійка сталь та ін. Товщина плакуючого шару становить 3...60% від товщини основного металу. Таким способом від корозії захищають автоклави, фасонні вироби, листи, судини та інше обладнання. Плаковані вироби застосовують у хімічній, нафтопереробній, харчовій та інших галузях промисловості.

Металізація – процес нанесення розтопленого металу на поверхню виробу стислим повітрям або інертним газом. Покриття на виробі утворюється внаслідок прилипання і вклинення частинок металу в пори та нерівності поверхні. Міцність зчеплення покриття з основним металом залежить від розміру частинок, швидкості їхнього польоту, деформації при ударі об поверхню. Покриття, що утворюється, має лускоподібну структуру і високу поруватість, яку можна мінімізувати за рахунок збільшення товщини покриття, шліфування, полірування або додаткового нанесення лаків і фарб. Металізацію здебільшого застосовують для захисту від корозії крупногабаритних конструкцій і споруд, наприклад, залізничних мостів, газгольдерів, паль, корабельних і морських труб, вулканізаційних котлів і дрібних виробів, до яких інші способи використати неможливо.

Вироби, що експлуатують у повітрі або у ґрунті, покривають цинком та алюмінієм товщиною від 0,05 до 4 мм; у контакті з водяною парою або морсь-

кою атмосферою – алюмінієм товщиною до 0,3 мм; з розчинами сульфатної кислоти та її солей – свинцем. Слід відзначити, що при металізації витрачається велика кількість металу, покриття має порувату структуру, нерівномірну товщину, низьку адгезію до основи.

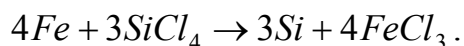
Дифузійна металізація – процес насичення поверхні виробів при високій температурі стійкими до агресивного середовища елементами: алюмінієм, хромом, кремнієм, бором. При спільному нагріванні виробу і матеріалу покриття останній в атомному стані дифундує в поверхневий шар виробу, що забезпечує гарне зчеплення з основою. Поверхневий шар, що утворюється, набуває стійкості до газової корозії, підвищену твердість і зносостійкість.

Алітування – процес введення алюмінію в поверхневий шар сталі, чавуну, міді. Найчастіше його виконують нагріванням виробів з порошкоподібною сумішшю, що складається з алюмінію (або фероалюмінію) – 45%, алюміній оксиду – 53% та амоній хлориду – 2%. Алітування використовують для захисту прокату, поковок, муфт, котельної арматури та інших виробів. Алітовані вироби стійкі у газах, до складу яких входять сульфурвмісні сполуки, їх можна використовувати замість жаростійких сталей.

Хромування – процес насичення поверхневих шарів з сталі або чавуну хромом, що здійснюється при температурі 1300...1400 К протягом 20...25 год у рідкому, газоподібному або твердому середовищах. Поверхневий шар хромованих виробів стійкий до багатьох корозійних середовищ, бо хром утворює з компонентами сталі тверді розчини та хромисті сполуки, а з карбоном і ферумом – карбідний шар. Хромовані заготовки піддаються згинанню, волочінню, штамповці, обробці на пресах, прокатці без порушення захисних властивостей. Такі вироби широко використовують у хімічній, нафтохімічній та інших галузях промисловості, особливо при контакті з окисними середовищами.

Силіціювання – процес насичення поверхні сталі або чавуну кремнієм, який проводять із застосуванням порошків (суміш феросиліцію, шамоту та ‘

амоній хлориду) або газоподібних сполук кремнію (SiF_4 , $SiCl_4$) при температурі 1400...1500 К протягом 10...24 год:



Залежно від температури і часу силіціювання глибина проникнення кремнію становить до 1,0 мм. Поверхня виробів з таким покриттям тверда, зносостійка, Має високий хімічний опір до дії розчинів нітратної, сульфатної кислот та їх солей, до атмосферної корозії. Таким способом захищають сталеві труби, деталі насосів для кислот і солей, арматуру, деталі тракторів та автомобілів.

Список використаних джерел

- 1 Курс общей химии [Текст]: ученик / под ред. Н. В.Коровина. – М. : Высшая школа, 1990. – 446 с.
- 2 Основи загальної хімії [Текст] / В. С. Телегус, О. І. Бодак, О. Заречнюк, В. Кінжибало. – Львів: вид. «Світ», 2000. – 424 с.
3. Кириченко В. І. Загальна хімія [Текст]: навч. посібник / В. І. Кириченко. – Київ : Вища школа, 2005. – 639 с.
4. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія [Текст]: підручник для студентів / Н. В. Романова. – Київ : Ірпін'я і ВТФ «Перун», 1998. – 480с.
5. Загальна та неорганічна хімія [Текст]: навч. посібник / М. С. Слободяник, Н. В. Улько, К. М. Бойко, В. М. Самойленко. – Київ : Либідь, 2004. – 336 с.
6. Глинка Н. Л. Общая химия [Текст] / Н. Л. Глинка. – СПб. : Химия, СПб., отд., 1987. – 704 с.
7. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии [Текст] / Н. Л. Глинка. – СПб.: Химия, Ленингр. отд., 1988. – 271 с.

Навчальне видання

НЕСТЕРЕНКО Сергій Вікторович

ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів I курсу денної та заочної форм навчання,
спеціальностей 185 – Нафтогазова інженерія та технології,
192 – Будівництво та цивільна інженерія)*

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2017, поз. 97Л

Підп. до друку 23.04.2018 Формат 60 x 84/16.

Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 2,8.

Тираж 50 пр. Зам. №.

Видавець і виготовлювач:

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

Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.