

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

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

**А. В. Скрипинець,
С. В. Нестеренко**

ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
денної форми навчання зі спеціальності 133 – Галузеве машинобудування)*

**Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2024**

Скрипинець А. В. Хімія : конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної форми навчання зі спеціальності 133 – Галузеве машинобудування / А. В. Скрипинець, С. В. Нестеренко ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2024. – 91 с.

Автори:

канд. техн. наук А. В. Скрипинець,
канд. техн. наук, доц. С. В. Нестеренко

Рецензент

І. С. Зайцева, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова)

Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 10 від 22.12.2023

© А. В. Скрипинець, С. В. Нестеренко, 2024

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2024

ЗМІСТ

Вступ.....	5
Тема 1 Основи хімії: закони, періодична система елементів	
Д. І. Менделєєва та хімічні зв'язки.....	6
1.1 Основні поняття хімії	6
1.2 Основні закони хімії.....	9
1.3 Періодичний закон і періодична система елементів	
Д. І. Менделєєва.....	10
1.4 Основні закономірності періодичної системи.....	12
1.5 Хімічні зв'язки.....	13
Тема 2 Основні закономірності перебігу хімічних реакцій.....	15
2.1 Енергетика хімічних процесів.....	15
2.2 Напрявленість хімічних процесів.....	19
Тема 3 Хімічна кінетика. Каталіз	22
3.1 Хімічна кінетика.....	22
3.2 Каталіз.	28
3.3 Хімічна рівновага.....	30
Тема 4 Розчини. Дисперсні системи.....	34
4.1 Розчини. Характеристика розчинів та способи вираження їхнього складу.....	34
4.2 Властивості розбавлених водних розчинів.....	37
Тема 5 Гідроліз солей.....	42
Тема 6 Дисперсні системи.....	49
Тема 7 Окисно-відновні процеси. Основи електрохімії	55
7.1 Ступінь окиснення. Окиснення та відновлення.....	55
Тема 8 Metали. Загальні властивості металів. Гальванічні елементи.....	60
8.1 Загальні характеристики металів.....	60
8.2 Хімічні властивості металів.....	61
Тема 9 Гальванічні елементи.....	63
Тема 10 Корозія металів.....	68
10.1 Основна термінологія.....	68
10.2 Класифікація корозійних процесів.....	69
10.3 Основні причини корозії.....	72
10.4 Механізм виникнення електрохімічної корозії.....	75
10.5 Захист металів від корозії.....	76

Тема 11 Твердість води та методи її усунення.....	79
Тема 12 Неорганічні в'язучі речовини.....	81
12.1 Загальні властивості.....	81
12.2 Гіпсові в'язучі речовини.....	83
12.3 Вапняні в'язучі речовини.....	84
12.4 Портландцемент.....	86
12.5 Корозія бетону. Методи захисту бетону від корозії.....	88
Список використаної літератури.....	90

ВСТУП

Хімія, як природнича наука, досліджує навколишній світ, що постійно змінюється. Матерію, яка існує незалежно від людської свідомості та впливає на наші відчуття, поділяють на речовину і поле. Речовини становлять матеріальні об'єкти, що нас оточують, і мають стабільні фізичні властивості за певних умов.

Хімія вивчає хімічні явища та реакції, що полягають у перетворенні одних речовин на інші без зміни складу ядер атомів. Основні об'єкти дослідження – молекули та кристали.

Отже, хімія – це наука про властивості, склад, будову та перетворення речовин, зумовлені перебудовою зовнішніх електронних оболонок і перерозподілом зв'язків між атомами. Завдання хімії включають вивчення зв'язків між будовою і властивостями речовин, розробку нових методів отримання речовин із заданими властивостями, підвищення ефективності виробництв, створення безвідходних технологій і використання енергії хімічних перетворень.

Хімія тісно взаємодіє з іншими природничими науками, такими як фізика, біологія, геологія, і сприяє розвитку нових галузей знань, таких як ядерна хімія, біохімія, геохімія та космохімія.

У галузевому машинобудуванні хімія займає ключове місце. Знання про хімічні реакції та властивості матеріалів є основою для розробки нових технологічних процесів і матеріалів, таких як спеціальні сплави, покриття, мастила та інші речовини, що забезпечують ефективність та довговічність машин і механізмів.

ТЕМА 1 ОСНОВИ ХІМІЇ: ЗАКОНИ, ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЄЛЄЄВА ТА ХІМІЧНІ ЗВ'ЯЗКИ

1.1 Основні поняття хімії

Молекула – це здатна до самостійного існування найменша частинка речовини, що зберігає хімічні властивості цієї речовини. Молекули складаються з атомів, які з'єднані між собою хімічними зв'язками в певній послідовності та певним чином орієнтовані у просторі.

Атом – це найменша, хімічно неподільна електронейтральна частинка, що складається з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів.

Йони – це електрично заряджені частинки, на які перетворюються атоми або молекули в результаті втрати або приєднання електронів.

Хімічний елемент – це вид атомів з однаковим зарядом ядра. Він є складовою частиною речовин. Речовини, молекули яких побудовані з атомів одного хімічного елемента, є простими (метали, O_2 , Cl_2), а побудовані з атомів різних елементів – складними (HCl , H_2O , $NaNO_3$).

Маси атомів та молекул дуже малі, тому в хімії використовують не абсолютні значення мас атомів і молекул, а відносні атомні та молекулярні маси. Для вимірювання атомних мас застосовують спеціальну одиницю маси, яка називається атомною одиницею маси (а. о. м.). Вона є 1/12 часткою атома ізотопу вуглецю ^{12}C (маса атома ^{12}C дорівнює $19.33 \cdot 10^{-27}$ кг). Тобто,

$$\text{а.о.м.} = \frac{19.3 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{12} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Відносною атомною масою хімічного елемента (A_r) називають величину, що визначається відношенням маси атома елемента ($m_{a(e)}$) до 1/12 частки маси атома ізотопу вуглецю ^{12}C ($m_{a(c)}$):

$$A_{r(e)} = \frac{m_{a(c)}}{1/12 \cdot m_{a(c)}}$$

Наприклад,

$$A_{r(H)} = \frac{1.67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1.66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 1.008$$

$$A_{r(H)} = 1.008 \text{ а.о.м.}$$

Так само відносною молекулярною масою (M_r) називають величину, що визначається відношенням маси молекули (m_M) до 1/12 частки маси атома ізотопу вуглецю ^{12}C ($m_{a(c)}$). Вона складається із суми відносних атомних мас усіх атомів, що входять до складу молекули.

Наприклад:

$$M_{r(\text{CaCO}_3)} = A_{r(\text{Ca})} + A_{r(\text{C})} + 3 \cdot A_{r(\text{O})} = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100$$

Одиницею кількості речовини відповідно до Міжнародної системи одиниць (СІ) є моль (ν або n).

Моль – це одиниця кількості речовини, яка містить стільки структурних одиниць (тобто молекул, атомів, іонів тощо), скільки міститься атомів у 0,012 кг ізотопу вуглецю ^{12}C . Число структурних одиниць, яке міститься в 1 моль речовини, дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$ і називається числом Авогадро (N_A).

Кількість речовини пов'язана з іншими величинами такими формулами:

$$\nu = \frac{m}{M}, \quad \nu = \frac{V}{V_M}, \quad \nu = \frac{N}{N_A},$$

де m – маса речовини;

M – молярна маса речовини;

N – кількість частинок;

N_A – число Авогадро;

V – об'єм газу;

V_M – молярний об'єм газу.

Молярна маса (M) – це маса речовини, взятої в кількості один моль (кг/моль або г/моль). Чисельне значення молярної маси речовини, виміряної в г/моль, дорівнює чисельному значенню відносної молекулярної маси.

Молярний об'єм (V_M) – це об'єм будь-якої речовини, взятої в кількості один моль ($\text{м}^3/\text{моль}$ або л/моль). На відміну від молярної маси він не є сталою величиною для цієї речовини, а залежить від її агрегатного стану та умов – тиску і температури. У хімії найчастіше використовують молярний об'єм газу за нормальних умов ($V_{M \text{ н.у.}}$), який є сталою величиною для усіх газів і дорівнює $0,0224 \text{ м}^3/\text{моль}$, або $22,4 \text{ л/моль}$ (нормальні умови – $P = 101325 \text{ Па} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм. рт. ст.}$, $T = 273 \text{ К}$ або 0°C).

Для розрахунку об'єму газу за умов, відмінних від нормальних, використовують **рівняння Менделєєва – Клапейрона**:

$$PV = \frac{m}{M}RT,$$

де P – тиск;

V – об'єм;

M – молярна маса речовини;

T – абсолютна температура;

R – універсальна газова стала.

Залежно від одиниць вимірювання тиску та об'єму універсальна газова стала набуває таких значень:

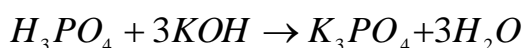
$$R = 8,314 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{К} \cdot \text{моль}} = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{К} \cdot \text{моль}} = 62400 \frac{\text{мм.рт.ст.} \cdot \text{мл}}{\text{К} \cdot \text{моль}}.$$

Крім того, для кількісних розрахунків у хімії використовують поняття еквівалент.

Еквівалент – це деяка реальна або умовна частинка, яка може заміщати, приєднувати, вивільняти або якимось іншим чином відповідати одному іону водню H^+ в обмінних або одному електрону в окисно-відновних реакціях. Наприклад, у молекулах HCl , H_2S , NH_3 , CH_4 один атом водню з'єднується з одним атомом хлору, з $1/2$ атома сірки, з $1/3$ атома азоту, з $1/4$ атома вуглецю. Тому формули еквівалентів відповідних елементів мають такий вигляд:

$$E_{(\text{Cl})} = \text{Cl}; E_{(\text{S})} = \frac{1}{2}\text{S}; E_{(\text{N})} = \frac{1}{3}\text{N}; E_{(\text{C})} = \frac{1}{4}\text{C}.$$

Еквівалент більшості складних і простих речовин є змінною величиною і визначається за рівнянням відповідних хімічних реакцій. Наприклад, у реакції



в одній молекулі кислоти замінюються три іони водню H^+ . Отже, $E_{(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$;

У реакції: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

заміщується один іон водню H^+ , тобто $E_{(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \text{H}_3\text{PO}_4$;

Для еквівалентів також можна обчислити молярну масу і кількість речовини.

Масу 1 моль еквівалента речовини називають молярною масою еквівалента (M_E , г/моль).

Кількість речовини еквівалента – це відношення маси речовини до молярної маси її еквівалента:

$$v_E = \frac{m}{M_E}.$$

Молярні маси еквівалентів окремого елемента та складних речовин розраховують за формулами:

$$M_{E(A)} = \frac{M_A}{\text{Валентність}} = \frac{M_A}{B};$$

$$M_{E(\text{кислоти})} = \frac{M_{\text{кислоти}}}{\text{ОСНОВНІСТЬ КИСЛОТИ}} = \frac{M_{\text{кисл.}}}{n_{\text{H}^+}};$$

$$M_{E(\text{основи})} = \frac{M_{\text{основи}}}{\text{кислотність основи}} = \frac{M_{\text{осн.}}}{n_{\text{OH}^-}} ;$$

$$M_{E(\text{оксиду})} = \frac{M_{\text{оксиду}}}{\text{кількість атомів елемента} \cdot \text{валентність елемента}} = \frac{M_{\text{ок}}}{n_e \cdot B_e} ;$$

$$M_{E(\text{солі})} = \frac{M_{\text{солі}}}{\text{заряд катіона} \cdot \text{кількість катіонів}} = \frac{M_{\text{солі}}}{z_{\text{кат.}} \cdot n_{\text{кат.}}} .$$

1.2 Основні закони хімії

Закон збереження маси речовини (М. В. Ломоносов, 1748 р., А. Лавуаз'є, 1789 р.). Загальна маса речовин, які вступають у хімічну реакцію, дорівнює загальній масі речовин, що утворюються внаслідок реакції.

Закон сталості складу (Ж. Пруст, 1799 р.). Речовини молекулярної будови мають сталий склад незалежно від засобів їх добування.

Закон Авогадро (1811 р.). У рівних об'ємах різних газів за однакових умов (температура та тиск) міститься однакова кількість молекул.

Наслідки закону Авогадро:

1. Один моль будь-яких ідеальних газів (не враховуються міжмолекулярні взаємодії та розміри частинок) за певних умов (P, T) займають однаковий об'єм. Зокрема, за нормальних умов 1 моль газу займає об'єм 22,4 л.

2. Відношення мас рівних об'ємів різних газів за однакових температур дорівнює відношенню їхніх молярних мас:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} ,$$

де m – маса газу;

M – молярна маса газу.

$\frac{m_1}{m_2}$ показує, у скільки разів один газ важчий від іншого за одних і тих самих умов. Це відношення називається відносною густиною першого газу за другим і позначається літерою D .

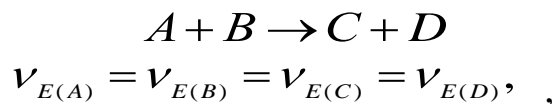
$$D = \frac{M_1}{M_2} .$$

Найчастіше відносну густину газу визначають за воднем D_{H_2} або за повітрям $D_{\text{п}}$:

$$D_{\text{H}_2} = \frac{M}{2} ; \quad D_{\text{п}} = \frac{M}{29} ,$$

де 2 – молярна маса водню H_2 , г/моль;
 29 – середня молярна маса повітря, г/моль.

Закон еквівалентів (В. Ріхтер, 1792 р.). Речовини взаємодіють та утворюються в еквівалентних кількостях. Наприклад, для реакції:



$$v_E = \frac{m}{M_E},$$

$$\frac{m_{(A)}}{m_{(B)}} = \frac{M_{E(A)}}{M_{E(B)}} \quad \text{або} \quad \frac{m_{(A)}}{M_{E(A)}} = \frac{m_{(B)}}{M_{E(B)}},$$

тобто маси речовин, що взаємодіють або утворюються, пропорційні до молярних мас їхніх еквівалентів.

Для газів замість мас у законі еквівалентів можна використовувати відповідні об'єми:

$$\frac{m_{(A)}}{M_{E(A)}} = \frac{V_{(B)}}{V_{M_{E(B)}}} \quad \text{або} \quad \frac{m_{(A)}}{V_{(B)}} = \frac{M_{E(A)}}{V_{M_{E(B)}}}$$

1.3 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 три формулювання періодичного закону. *Формулювання Д. І. Менделєєва.* У цьому формулюванні за основу взято атомну масу хімічних елементів (простих речовин) і звучить воно так: *властивості речовин (хімічних елементів) змінюються періодично у міру 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 щодо місця розташування 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 є найточнішим. Хімічні властивості визначаються

електронною будовою, тобто електрони беруть участь у хімічних процесах (зв'язок полярний і неполярний, окисно-відновні процеси, комплексні сполуки). Електрони також 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 у міру зростання порядкового номера.* Це пояснюється тим, що у міру 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. У 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 дорівнює 1 а. о. м. Маса атома визначається масою ядра і є цілим числом. Незважаючи на те, що маса окремих атомів є цілим числом, атомні маси хімічних елементів в абсолютній більшості є дробові числа.

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

Зміна розміру атомів у періодичній системі

Для визначення розміру атома існують спеціальні одиниці Ангстреми.

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

Існує також інша одиниця для розміру атома – нанометр.

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

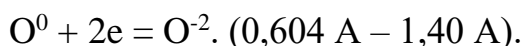
Наприклад: атом Феруму має розмір (атомний радіус) 1,241 \AA.

$$\text{Fe} (1,24 \text{ \AA}), \text{Li} (1,52 \text{ \AA}), \text{Cs} (2,655 \text{ \AA}).$$

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



За періодами при переході від першого елемента до наступних *розмір атома зменшується*, тому що збільшується заряд ядра при однаковій кількості енергетичних рівнів. У другому і третьому періоді зменшення розмірів атомів спостерігається протягом 8 елементів. У IV та V періодах зменшення атомного радіусу спостерігається протягом 18 елементів, у V – також, у VI періоді – протягом 32 елементів. У цей період включаються 14 лантаноїдів. І тоді протягом 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 та актиноїдів це стиснення називається f-стиснення (4f, 5f).

Лантаноїдне стиснення сильно впливає на розмір атомів хімічних елементів, які йдуть після них. Першою чергою 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 *за підгрупами*. У 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 призводить до збільшення розміру.

У 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.

1.4 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, у 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 їхні 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. Наприклад, 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 летких 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.

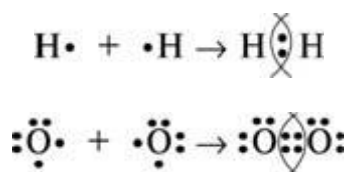
1.5 Хімічний зв'язок

Усі прості і складні речовини утворюються за рахунок виникнення між атомами, що входять до їх складу, міцних зв'язків, які називають хімічними. Під хімічним зв'язком потрібно розуміти силу, яка діє між атомами і забезпечує сполучення їх у молекулу або кристал. Хімічний зв'язок виникає внаслідок електростатичної взаємодії позитивно заряджених ядер атомів і негативно заряджених електронів, що призводить до зменшення енергії системи.

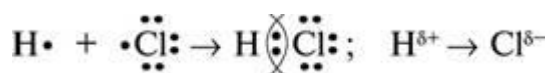
Основні параметри хімічного зв'язку – енергія, довжина, кут між зв'язками та полярність. Залежно від природи зв'язаних атомів розрізняють: ковалентний, йонний, водневий та металічний зв'язки.

Ковалентний зв'язок – зв'язок, який здійснюється за допомогою спільних електронних пар. В утворенні хімічного зв'язку беруть участь тільки зовнішні неспарені електрони, число яких визначає валентність елемента. **Валентність** – це особливість атома одного елемента приєднувати до себе визначену кількість атомів іншого, або здатність його до утворення хімічних зв'язків. Вона визначається кількістю неспарених електронів, які містяться в атомі (s-p – зовнішніх, d-f – передостанніх).

Ковалентний зв'язок може виникати між однаковими атомами неметалів, наприклад, H_2 , O_2 , Cl_2 , і такий зв'язок називається *ковалентним неполярним* (спільна електронна пара симетрична відносно атомів):



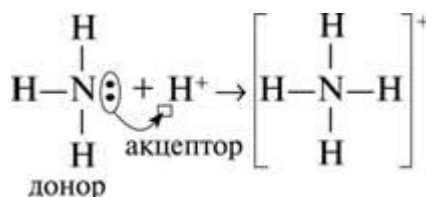
Ковалентний зв'язок може виникати між атомами різних неметалів, наприклад, HCl, H₂O, NH₃, і такий зв'язок називається *ковалентним полярним*. Полярність зв'язку виникає внаслідок зміщення спільної електронної пари у бік більш електронегативного елемента:



При цьому на атомі більш електронегативного елемента виникає частковий негативний заряд δ^- , а на атомі менш електронегативного елемента виникає частковий позитивний заряд δ^+ . Молекула перетворюється на диполь.

Диполь – це система з двох зарядів, однакових за величиною і протилежних за знаком.

Різновидом ковалентного полярного зв'язку є зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом. Донорно-акцепторним механізмом називається механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок неподільної пари електронів одного атома (донора) і вільної орбіталі іншого (акцептора). Такий зв'язок є, наприклад, у йонах амонію NH⁴⁺:



Таким чином, утворення хімічного зв'язку, який здійснюється за рахунок електростатичної взаємодії позитивно заряджених ядер і негативно заряджених електронів, можливе, якщо:

- 1) при зближенні атомів повна енергія системи зменшується;
- 2) електрон розташований строго між ядрами атомів, які взаємодіють;
- 3) спіни електронів, що утворюють спільну електронну пару, є антипаралельними.

Найважливіші характеристики ковалентного зв'язку

Насиченість. Насиченість ковалентного зв'язку зумовлена тим, що в хімічних взаємодіях беруть участь електрони тільки зовнішніх енергетичних рівнів, точніше обмежене число електронів.

Направленість. Електронні хмари атомів мають визначену просторову орієнтацію і область перекривання електронних хмар розміщується в певному напрямку відносно до взаємодіючих атомів.

Полярність зв'язку. Якщо поєднуються атоми одного і того ж елемента (H₂, Cl₂, I₂...), то кожне ядро атома з однаковою силою притягує пару електронів. Такий зв'язок називається неполярно ковалентним

(гомеополярним). Якщо взаємодіючі атоми характеризуються різною електронегативністю, то спільна пара електронів зміщується до ядра із більшою електронегативністю атома (HCl , NH_3). Такий зв'язок називається полярним.

Міцність ковалентного зв'язку. Мірою міцності зв'язку є енергія його розриву. Міцність пов'язана із ступенем перекривання електронних орбіталей.

Ковалентний зв'язок – найміцніший з усіх. Порядок міцності його видів: $\sigma > \pi > \delta \sim (200 \div 1\,000 \text{ кДж/моль})$.

Кратність ковалентного зв'язку. Два атоми можуть бути пов'язані одною або двома, або більшою кількістю пар електронів. Ковалентний зв'язок є одинарним (H_2 , Cl_2), подвійним (C_2H_4), потрійним (N_2).

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 2 ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

2.1 Енергетика хімічних процесів

Хімічна термодинаміка вивчає енергетичний стан систем, взаємний перехід різних форм енергії під час хімічних реакцій і фазових переходів, можливість і напрямок перебігу того чи іншого процесу.

Термодинаміка оперує системами. Термодинамічною системою називається сукупність матеріальних об'єктів, які відокремлені від зовнішнього середовища.

За типом взаємодії із зовнішнім середовищем розрізняють:

1) ізольовані системи – відсутність масо- та теплообміну і відсутність зміни об'єму (грунтові води, нафтові та газові родовища);

2) закриті системи – відсутність масообміну, наявність теплообміну та зміни об'єму (технологічні процеси, що відбуваються в автоклавах);

3) адіабатично ізольовані системи – відсутність масо- та теплообміну, наявність зміни об'єму;

4) відкриті системи – наявність масо- та теплообміну, наявність зміни об'єму (природні води, атмосферні опади).

Розрізняють також гомогенні та гетерогенні системи. Гомогенні системи складаються з однієї фази і не мають внутрішніх меж поділу (розчини). Гетерогенні системи містять декілька фаз (лід, який плаває на поверхні води). Під фазою розуміється частина системи, що має однаковий хімічний склад, однакові термодинамічні властивості та фізичні межі поділу з іншими фазами.

Сукупність усіх властивостей системи називається її станом. Величини, які описують стан системи, називаються термодинамічними параметрами. Вони поділяються на вимірювані та обчислювані.

Вимірювані термодинамічні параметри – це тиск P , об'єм V , температура T , кількість речовини ν_i , заряд z .

Обчислювані термодинамічні параметри, що називаються термодинамічними функціями, у явному вигляді визначають термодинамічні властивості системи, які залежать від температури, тиску, об'єму і складу системи.

До цих функцій належать: внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S , вільна енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал) G та вільна енергія Гельмгольца (ізохорно-ізотермічний потенціал) F .

Якщо система не обмінюється енергією із зовнішнім середовищем, то всі процеси відбуваються в ній за рахунок зміни її внутрішньої енергії.

Внутрішня енергія системи – це загальний її запас, тобто енергія поступального та обертального руху молекул, енергія внутрішньомолекулярних коливань атомів та атомних груп, енергія руху електронів у атомах, внутрішньо-ядерна енергія, тобто всі види енергії, крім кінетичної та потенціальної енергії системи як цілого.

Внутрішня енергія є функцією стану:

$$U = f(P, T, V) \quad ,$$

тобто зміна її не залежить від шляху перебігу процесу і визначається тільки початковим та кінцевим станом системи:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad ,$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії при переході системи з початкового стану 1 у кінцевий стан 2.

Хімічні перетворення супроводжуються, як правило, тепловою енергією та механічною енергією, яка частіш за все приймає форму роботи.

Теплота і робота характеризують якісно та кількісно дві різні форми передачі енергії від одного тіла до іншого (від однієї частини системи до іншої). Теплота є мірою енергії, що передається у формі теплопередачі чи випромінювання. Вона обумовлена хаотичним рухом частинок, що утворюють тіло. При цьому молекули більш нагрітого тіла передають енергію молекулам менш нагрітого. Робота є мірою енергії, що передається від одного тіла до іншого за рахунок переміщення мас під дією будь-яких сил.

Таким чином, теплота та робота не є функціями стану, тому що вони пов'язані з процесом, а не зі станом систем.

Для будь-якого процесу справедливий закон збереження енергії. Теплота Q , що поглинається системою, витрачається на зміну внутрішньої енергії ΔU і здійснення роботи A , тобто

$$Q = \Delta U + A \quad .$$

Якщо хімічна реакція відбувається при сталому тиску і єдиним видом роботи є робота розширення $A = P \cdot \Delta V$, то для ізобарно-ізотермічного процесу ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) теплота $Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$. Враховуючи, що $\Delta U = U_2 - U_1$; $\Delta V = V_2 - V_1$ отримуємо $Q_p = (U_2 + P \cdot \Delta V_2) - (U_1 + P \cdot \Delta V_1)$. Сума величин $(U + PV)$ називається ентальпією і позначається H . Ентальпія, як і внутрішня енергія, є функцією стану, тобто її зміна ΔH визначається тільки початковим та кінцевим станом системи і не залежить від шляху перебігу. Позначивши $(U + PV)$ через H , одержуємо: $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$.

Для ізохорно-ізотермічного процесу ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$) $\Delta V = 0$, тому робота розширення $A = P \cdot \Delta V$ дорівнює нулю. У цьому випадку $Q_v = \Delta U$.

Таким чином, теплота за сталої температури T в ізохорних та ізобарних процесах набуває властивостей функції стану і не залежить від шляху перебігу процесу.

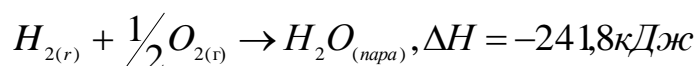
Якщо процес супроводжується поглинанням теплоти (ендотермічний процес) $Q_p < 0$, то внутрішня енергія системи збільшується і відповідно збільшується ентальпія системи, $\Delta H > 0$.

Якщо процес супроводжується виділенням теплоти $Q_p > 0$ (екзотермічний процес), то внутрішня енергія системи знижується і ентальпія її зменшується $\Delta H < 0$. Отже, зміна ентальпії в хімічних реакціях відповідає взятій з протилежним знаком величині теплового ефекту реакції, що відбувається за сталих температур та за сталого тиску.

Тепловим ефектом називається кількість теплоти, що виділяється чи поглинається в термодинамічній системі при перебігу в ній хімічної реакції, якщо система не здійснює ніякої роботи, окрім роботи розширення, та температури вихідних і кінцевих речовин однакові. Розмірність теплового ефекту (кДж).

Розділ термодинаміки, який вивчає теплові ефекти хімічних реакцій, називається термохімією. Термохімічні дані необхідні для оцінки стійкості системи при перебігу реакції, для визначення оптимального режиму роботи при промисловому здійсненні будь-якої хімічної реакції, для розрахунку теплових балансів різних процесів тощо.

Рівняння хімічних реакцій, які включають теплові ефекти та фізичний стан речовин, називаються термохімічними рівняннями. Наприклад:



У термохімічних рівняннях коефіцієнти можуть бути дробовими числами. Величина теплового ефекту залежить від природи вихідних речовин і продуктів реакції, їхнього агрегатного стану, температури та тиску, тому для порівняння теплових ефектів різних реакцій їх звичайно вказують за стандартних умов ($P = 101\,325 \text{ Па}$, $T = 298 \text{ К}$) і для стійких фізичних станів речовин. Стандартні умови позначають верхнім індексом 0 та нижнім -298 (ΔH_{298}^0).

Теплові ефекти хімічних реакцій визначаються як експериментально, так і за допомогою термохімічних розрахунків, які базуються на двох законах термохімії.

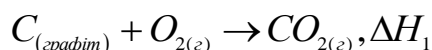
Перший закон термохімії (А. Лавуазьє – П. Лапласа 1784 р.). Теплота утворення хімічної сполуки дорівнює теплоті її розкладу, але протилежна за знаком:

$$\Delta H_{\text{утв}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{розк}}^{\circ} .$$

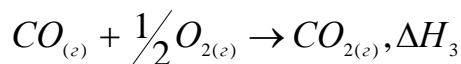
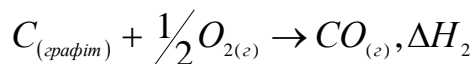
Другий закон термохімії (Г. І. Гесса 1840 р.). Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху її перебігу, а визначається тільки природою та фізичним станом вихідних речовин і продуктів реакції.

Наприклад, утворення оксиду вуглецю (IV) з простих речовин можна здійснити двома шляхами:

Перший – безпосереднє згоряння графіту до CO_2 :



Другий (у дві стадії) – утворення оксиду вуглецю (II) та його окиснення до оксиду вуглецю (IV):



Виходячи з закону Гесса,

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

При розрахунках теплових ефектів хімічних реакцій на основі закону Гесса користуються теплотами утворення або теплотами згоряння хімічних сполук. Теплотою (ентальпією) утворення $\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}$ сполуки називається тепловий ефект реакції утворення 1 моль цієї сполуки з простих речовин, стійких за заданих умов. Її розмірність кДж/моль. Теплоти утворення сполук, визначені за стандартних умов, називаються стандартними теплотами утворення ($\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}$), їхні значення наведено в таблицях. Стандартні теплоти утворення простих речовин приймаються рівними нулю.

Теплотою (ентальпією) згоряння $\Delta H_{\text{згор}}^{\circ}$ називається тепловий ефект повного окиснення 1 моль речовини киснем з утворенням вищих оксидів. Її розмірність кДж/моль. Стандартні теплоти згоряння вищих оксидів (SO_3 , H_2O та ін.) приймаються рівними нулю. Окрім теплоти згоряння важливою характеристикою палива є його теплотворна здатність – теплота Q , що виділяється при згорянні 1 кг твердого або рідкого та 1 м³ газоподібного

палива. Теплотворна здатність індивідуальних паливних речовин є сталою величиною, оскільки сталим є їхній хімічний склад.

Для термохімічних розрахунків використовують **наслідки з закону Гесса:**

1) тепловий ефект реакції ΔH_p^0 дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції ($\Delta H_{утв.}^{0прод.}$) та сумою теплот утворення вихідних речовин ($\Delta H_{утв.}^{0вих.}$) з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H_p^0 = \sum m \cdot \Delta H_{утв.}^{0прод.} - \sum n \cdot \Delta H_{утв.}^{0вих.} ;$$

2) тепловий ефект реакції ΔH_p^0 дорівнює різниці між сумою теплот згоряння вихідних речовин ($\Delta H_{згор.}^{0вих.}$) та сумою теплот згоряння продуктів реакції ($\Delta H_{згор.}^{0прод.}$) з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H_p^0 = \sum m \cdot \Delta H_{згор.}^{0вих.} - \sum n \cdot \Delta H_{згор.}^{0прод.}$$

2.2 Напрявленість хімічних процесів

При вивченні хімічних взаємодій важливо не тільки оцінити теплові ефекти реакцій, а й можливість самочинного перебігу процесів за заданих умов.

Напрявленість хімічних процесів визначається хімічною термодинамікою. У хімічній термодинаміці властивості системи розглядаються в її рівноважних станах. Термодинамічний стан системи називають рівноважним, якщо він характеризується сталістю термодинамічних параметрів в усіх точках системи та не змінюється самочинно. Зміна значення принаймні одного з термодинамічних параметрів веде до зміни стану системи в цілому.

Вивчаючи термодинамічні параметри у початковому та кінцевому станах, можна оцінити можливість, спрявленість і межі самочинного перебігу процесів за заданих умов.

Під самочинними процесами розуміють процеси, що відбуваються за рахунок внутрішньої енергії системи, вони не потребують витрат роботи зовні. У результаті може бути одержана робота проти зовнішніх сил, яка пропорційна зміні енергії системи, що відбулася. Наприклад, процеси переходу теплоти від тіла з більш високою температурою до тіла з меншою температурою, розчинення солі, змішування двох газів тощо є самочинними процесами. В ізольованій системі, внаслідок відсутності зовнішнього впливу, можуть відбуватися тільки самочинні процеси.

Напрямок самочинного перебігу хімічних реакцій визначається сукупністю двох факторів: тенденцією до переходу системи в стан

з найменшою внутрішньою енергією та тенденцією до досягнення найбільш імовірного стану.

Макростан системи залежить від стану окремих частинок, що складають цю систему, тому будь-який макростан тим більш імовірний, чим більшою кількістю мікростанів він може реалізуватися. Число можливих мікростанів, які відповідають певному макростану, називається термодинамічною ймовірністю і позначається W . На практиці для характеристики системи використовують не саму ймовірність, а величину, що пропорційна її логарифму. Вона називається ентропією і позначається S ($\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$). Ентропія пов'язана з термодинамічною ймовірністю реалізації такого стану системи **рівнянням Больцмана**:

$$\Delta S = \frac{R}{N_A} \ln \cdot W$$

де N_A – стала Авогадро;
 R – універсальна газова стала.

Ентропія є мірою невпорядкованості стану системи. Чим менше впорядкована система, тим більше її ентропія. Тому ентропія зростає при розчиненні речовин, плавленні, випаровуванні, нагріванні, розширенні газу, при ослабленні або розриві зв'язків між атомами, при ускладненні молекул. Ентропія зменшується при конденсації, кристалізації, стисненні, зміцненні зв'язків тощо.

Подібно до внутрішньої енергії U та ентальпії H зміна ентропії ΔS – як функції стану системи – залежить тільки від початкового й кінцевого станів і не залежить від шляху перебігу:

$$\Delta S_p^0 = \sum m \cdot \Delta S_{\text{прод.}}^0 - \sum n \cdot \Delta S_{\text{вих.}}^0,$$

де m і n – стехіометричні коефіцієнти.

На відміну від внутрішньої енергії та ентальпії абсолютні значення ентропій речовин відомі та наводяться у таблицях за стандартних умов.

Отже, рушійна сила процесу складається з одночасного прагнення системи перейти в стан з найменшою енергією, тобто виділити теплоту в зовнішнє середовище, зменшити ентальпію (тенденція до порядку) та прагнення системи перейти до стану з найбільшою ентропією (тенденція до безладу).

Сумарний ефект цих факторів для ізобарно-ізотермічних процесів характеризується зміною енергії Гіббса ΔG (ізобарно-ізотермічний або ізобарний потенціал) (кДж/моль):

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

Енергія Гіббса G , як і U , H , S є функцією стану, тому

$$\Delta G_p^0 = \sum m \cdot G_{\text{утв.}}^{0\text{прод.}} - \sum n \cdot \Delta G_{\text{утв.}}^{0\text{вх.}}$$

де m та n – стехіометричні коефіцієнти;

$\Delta G_{\text{утв.}}^0$ – стандартна енергія Гіббса утворення 1 моль сполуки з простих речовин, стійких за заданих умов. $\Delta G_{\text{утв.}}^0$ простих речовин приймаються рівними нулю.

Критерієм принципової можливості самочинного перебігу ізобарно-ізотермічного процесу є зменшення енергії Гіббса, тобто $\Delta G_{p,T} < 0$.

На рисунку 2.1 наведена залежність енергії Гіббса системи $A \rightleftharpoons B$ від складу реакційної суміші.

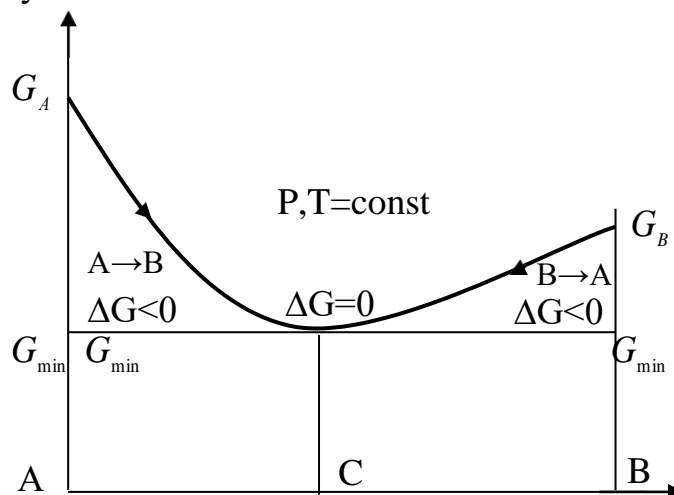


Рисунок 2.1 – Зміна енергії Гіббса в системі $A \rightleftharpoons B$

Точці А відповідає склад 100 % речовини А, точці В – 100 % речовини В. Процеси $A \rightarrow B$ та $B \rightarrow A$ проходять самочинно доти, доки величини енергії Гіббса зменшуються до G_{\min} . Точка С на осі абсцис, що відповідає мінімальному значенню енергії Гіббса G_{\min} , визначає склад (рівноважний) суміші за заданих P, T . Стан рівноваги характеризується рівністю:

$$\Delta G_{p,T} = 0$$

Аналогічно для ізохорно-ізотермічного процесу

$$\Delta F_{V,T} = 0$$

Чим менші ΔG_p та ΔF_p , тим сильніше прагнення цієї реакції до перебігу.

З рівняння $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ випливає, що при $T = \text{const}$ зміна енергії Гіббса хімічної реакції ΔG_p тим менша, чим менша ΔH_p та чим більша ΔS_p . Найбільша хімічна спорідненість між речовинами виявляється у реакціях, що відбуваються з виділенням теплоти ($\Delta H < 0$) та зростанням ентропії системи ($\Delta S > 0$). Самочинно не можуть здійснюватися ендотермічні процеси ($\Delta H > 0$), які йдуть зі зменшенням ентропії ($\Delta S < 0$), оскільки в цьому випадку величина ΔG завжди позитивна. Ендотермічні взаємодії ($\Delta H > 0$) можуть самочинно відбуватися за умов $T \cdot \Delta S > H$. Таким взаємодіям сприяє підвищення температури, оскільки при цьому збільшується значення ентропійного фактора $T \cdot \Delta S$. Межею самочинного перебігу реакції при $P, T = \text{const}$ є мінімальне значення енергії Гіббса, яке відповідає рівноважному стану системи. Стан рівноваги найбільш стійкий і будь-яке відхилення від нього потребує витрати енергії.

Термодинамічна можливість ще не означає неодмінно перебігу процесу, тому що він може відбуватися з надзвичайно малою швидкістю. У цьому випадку необхідно використовувати прискорювачі реакцій – каталізатори.

ТЕМА 3 ХІМІЧНА КІНЕТИКА. КАТАЛІЗ

3.1 Хімічна кінетика

Кінетика – розділ хімії, що вивчає швидкості перебігу хімічних реакцій, залежність швидкості від різних факторів і механізм хімічних реакцій.

Швидкість реакції вимірюється зміною концентрації речовин, що вступають в реакцію або утворюються в результаті реакції, за одиницю часу в одиниці об'єму для гомогенних реакцій ($\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{л} \cdot \text{с}}$) або на одиниці площі поверхні поділу фаз в гетерогенних реакціях ($\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$). Знайдена таким чином

швидкість є середньою швидкістю реакції (\bar{V}) за певний проміжок часу (t):

$$\bar{V} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

де C_1 і C_2 – концентрації будь-якої з речовин у момент часу t_1 і t_2 .

Знак перед дробом залежить від того, концентрації яких речовин маються на увазі (вихідних або продуктів реакції). Оскільки концентрації реагуючих речовин безперервно змінюються, розглядають істинну (миттєву) швидкість хімічної реакції у певний момент, яка дорівнює похідній від концентрації речовини за часом:

$$V = \pm \frac{dC}{dt}$$

Реагуючі системи можуть бути двох типів: гомогенні (однофазні) і гетерогенні (багатофазні).

Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, їхньої концентрації, тиску, температури, присутності каталізатора, а для деяких реакцій – від освітлення (радіації), властивостей розчинника (якщо реакції відбуваються в розчині), площі поверхні дотику (для гетерогенних процесів).

Залежність швидкості реакції від природи реагуючих речовин.

Вплив природи реагуючих речовин визначається типом зв'язку. Сполуки з йонним або ковалентним полярним зв'язком у водних розчинах дисоційовані і тому взаємодіють між собою дуже швидко. Швидкість взаємодії сполук з неполярним ковалентним зв'язком різна і залежить від хімічних властивостей. Наприклад, реакція водню із фтором відбувається дуже швидко (з вибухом) за кімнатної температури, а реакція водню з йодом відбувається повільно під час нагрівання.

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин.

Чим більше частинок реагуючих речовин міститься в одиниці об'єму, тим частіше відбуваються зіткнення між ними і тим більшою є швидкість реакції. Але не кожне зіткнення призводить до взаємодії. У реакцію вступають лише активні молекули, які в момент зіткнення для здійснення реакції мають достатню енергію. Надлишкова енергія порівняно з середньою енергією, яку мають молекули, що вступають у хімічну взаємодію при зіткненні, називається енергією активації. Її позначають через $E_{акт}$ і вимірюють у кДж/моль.

На основі численного експериментального матеріалу норвезькі вчені К. Гульдберг та П. Вааге у 1867 р. сформулювали **закон діючих мас**: за сталої температури швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у степенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції. Для реакції:



закон описується кінетичним рівнянням:

$$V = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$$

де C_A і C_B – молярні концентрації речовин А і В;

m і n – стехіометричні коефіцієнти в хімічному рівнянні;

k – коефіцієнт пропорційності, що називається константою швидкості реакції. Вона відповідає швидкості реакції за концентрацій реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л. Константа швидкості залежить від природи реагуючих речовин, температури й каталізатора і не залежить від концентрації.

У гетерогенній системі реакції відбуваються тільки на межі поділу фаз. Тому для гетерогенних реакцій у рівняння швидкості реакції входять концентрації тільки тих речовин, що перебувають у газовій фазі або розчині і не входять концентрації твердих речовин. Концентрація твердої речовини є сталою величиною і входить до константи швидкості k . Наприклад, для реакції горіння вугілля $C + O_2 \rightarrow CO_2$ кінетичне рівняння реакції має вигляд $V = k \cdot C_{O_2}$, тобто швидкість реакції пропорційна тільки до концентрації газоподібної речовини O_2 .

Молекулярність і порядок реакції. У хімічній кінетиці реакції взаємодії класифікують або за принципом молекулярності, або за ознакою порядку реакції.

Молекулярність визначається числом молекул, які одночасно взаємодіють при здійсненні елементарного акту хімічного перетворення. За цією ознакою реакції поділяються на:



Реакції більш високої молекулярності не зустрічаються, оскільки ймовірність одночасного зіткнення більше ніж чотирьох молекул виключно мала.

Порядком реакції називають суму показників степенів концентрацій у рівнянні закону діючих мас. Наприклад, реакція:



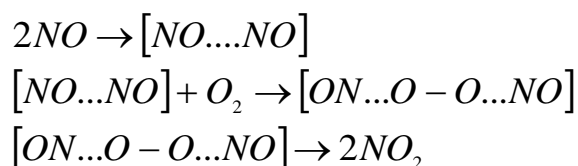
є реакцією першого порядку ($V = k \cdot C_{H_2S_2O_3}$) і одночасно мономолекулярною реакцією.

Значно частіше зустрічаються реакції другого порядку, наприклад, реакція $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ ($V = k \cdot C_{H_2} \cdot C_{I_2}$) є реакцією другого порядку і одночасно бімолекулярною.

Існують реакції нульового порядку, наприклад, вище наведена реакція горіння вугілля. У випадку надлишку кисню його концентрація залишається сталою, тоді $V = k$, тобто швидкість не залежить від концентрації.

Якщо процес багатостадійний (і тому запис рівняння реакції лише фіксує вихідний та кінцевий стан системи, не виявляючи механізму процесу), а також у тих випадках, коли за умовами експерименту різниця між концентраціями реагентів досить велика, порядок реакції не збігається з її молекулярністю.

Наприклад, тримолекулярна реакція $2NO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ є реакцією другого порядку, бо ця реакція відбувається за стадіями:



Молекулярність найповільнішої стадії (1) визначає порядок реакції $V = kC_{NO}^2$.

Вплив температури на швидкість реакції. Залежність константи швидкості від температури описується рівнянням **С. Арреніуса (1889 р.)**:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_{\text{акт}}}{RT}}, \text{ або } \ln k = -\frac{E_{\text{акт}}}{RT} + \ln A$$

де k – константа швидкості реакції;

A – передекспоненціальний множник;

e – основа натуральних логарифмів, що дорівнює 2,72;

$E_{\text{акт}}$ – енергія активації;

T – абсолютна температура;

R – універсальна газова стала.

Чим більша $E_{\text{акт}}$, тим менша швидкість реакції і тим більшою мірою змінюється швидкість залежно від температури. Вплив температури зводиться, головним чином, до збільшення числа активних молекул, зіткнення яких призводить до утворення продукту реакції (ефективне зіткнення).

Для наближених розрахунків використовується **правило Вант-Гоффа**: з підвищенням температури на 10°C (або 10 К) швидкість більшості реакцій зростає в 2–4 рази:

$$\frac{V_{T+10}}{V_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} \text{ або } V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}$$

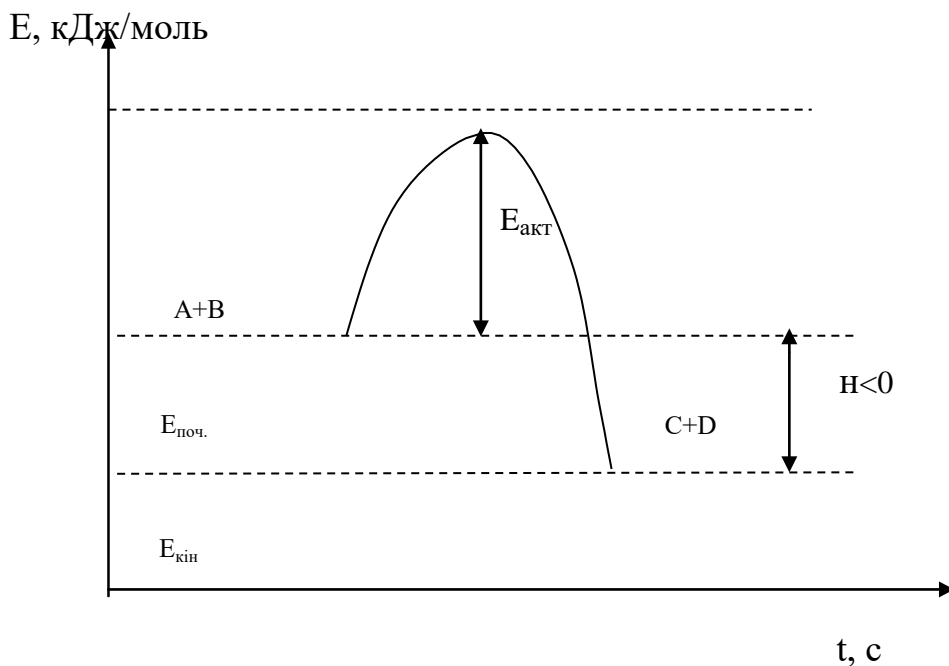
де V_{T_1} і V_{T_2} – швидкості реакції за зазначених температур T_1 і T_2 ;

γ – температурний коефіцієнт реакції, що показує, у скільки разів збільшується швидкість реакції з підвищенням температури на кожні 10°C (або 10 К).

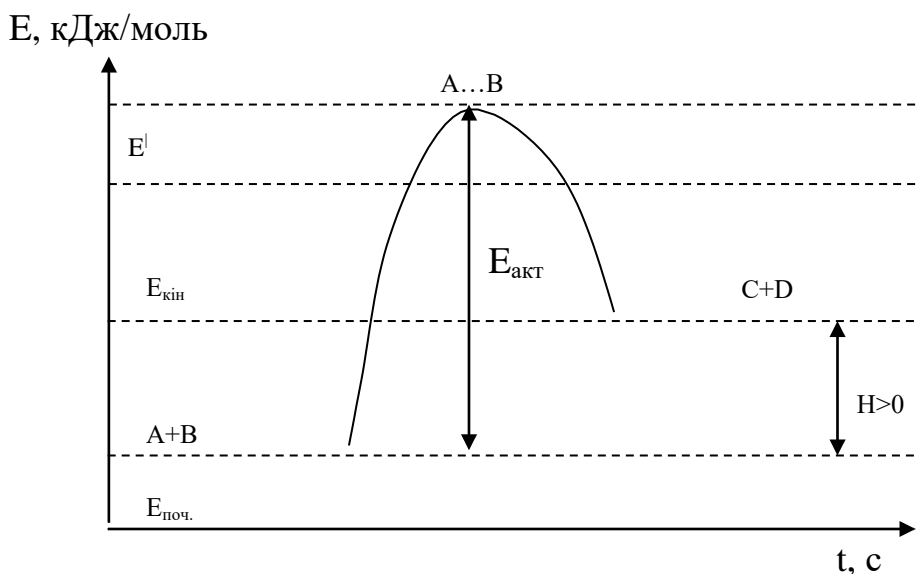
Із рівняння Арреніуса виходить, що залежність константи швидкості від температури в координатах $\ln k - 1/T$ лінійна. Ця залежність дає змогу визначити енергію активації $E_{\text{акт}}$ за тангенсом нахилу прямої (рис. 3.1).

Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин і служить характеристикою кожної реакції. Для того, щоб реагуючі речовини А і В утворили продукти реакції С і D, вони повинні подолати бар'єр Е (рис. 3.1),

на це витрачається енергія активації $E_{акт}$, на величину якої зростає енергія системи. При цьому в процесі реакції з частинок реагуючих речовин утворюється проміжне нестійке угруповання, яке називається перехідним станом, або активованим комплексом, подальший розпад якого призводить до утворення кінцевих продуктів С і D. Якщо при розпаді активованого комплексу енергії виділяється більше, ніж це необхідно для активації частинок, то реакція буде екзотермічною, а в іншому випадку – ендотермічною.



а)



б)

Рисунок 3.1 – Енергетична діаграма:

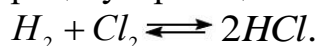
а – для екзотермічної реакції; б – для ендотермічної реакції

Енергія активації необхідна для послаблення хімічних зв'язків у вихідних речовинах і для подолання відштовхування між електронами, яке виникає при зближенні молекул та атомів взаємодіючих речовин і заважає їх зіткненню.

Одна з основних задач хімічної кінетики полягає в установленні елементарних хімічних актів, що визначають справжній шлях реакції, або її механізм. Тільки знання реального механізму дозволяє керувати процесами. Розрізняють реакції лінійні та ланцюгові.

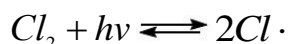
Ланцюгові реакції. Теорія ланцюгових реакцій створена працями російського вченого Н. Н. Семенова та С. Хіншельвуде (Англія), які в 1956 р. за свої праці в цій галузі були відзначені Нобелівською премією. Ланцюговими називаються реакції, які включають велику кількість стадій, що відбуваються послідовно. Здійснення цих реакцій зумовлене наявністю вільних радикалів, які перетворюють неактивні молекули на активні. Вільні радикали – це атоми, або електронейтральні групи атомів, що мають неспарені електрони, наприклад, $\cdot H$, $\cdot Cl$, $:O$, які перебувають в енергетично нестійкому стані. Процеси, що відбуваються за участю вільних радикалів, характеризуються дуже малими енергіями активації, а отже, високими швидкостями.

Ланцюгові реакції поділяються на нерозгалужені та розгалужені. Прикладом нерозгалуженого процесу є реакція взаємодії водню з хлором:

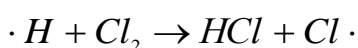
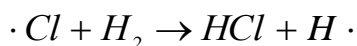


Ця суміш у темряві реагує повільно, бо кількість вільних радикалів мала. Якщо освітити суміш сонячним світлом, то енергетичні кванти ультрафіолетової частини спектра вбиратимуться молекулою Cl_2 , надаючи їй енергії, достатньої для розриву зв'язку $Cl - Cl$, потім радикали $\cdot Cl$ вступають у реакцію з воднем за схемою:

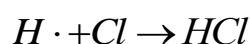
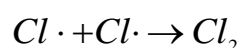
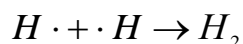
стадія зародження ланцюга: (а)



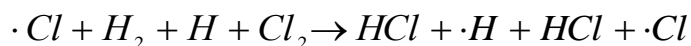
стадія розвитку ланцюга: (б)



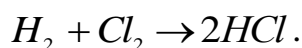
стадія обриву ланцюга: (в)



Підсумовуючи процеси (б), отримують:



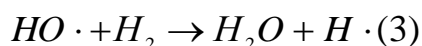
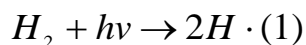
або після скорочення:



Чим інтенсивніше освітлення, тим більше утворюється вільних радикалів $\cdot Cl$ і тим вища швидкість реакції.

У нерозгалуженій ланцюговій реакції в кожному акті взаємодії один радикал утворює тільки один радикал, який своєю чергою – теж один радикал і так далі, кожен радикал продовжує свій ланцюг.

Ланцюгові реакції з розгалуженими ланцюгами відбуваються таким чином, що кожна активна частинка породжує мінімум дві нові активні частинки. Наприклад, процес взаємодії H_2 і O_2 з утворенням води відбувається за стадіями:



Стадії (2) та (3) – розгалужені ланцюгові реакції; (4) – нерозгалужена.

Окрім виникнення вільних радикалів, можуть відбуватися і процеси їхнього зникнення:



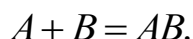
Радикали гинуть, стикаючись один з одним або на стінках посудини, віддаючи їм енергію.

3.2 Каталіз

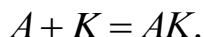
Швидкість хімічної реакції змінюється за наявності деяких речовин. Речовини, що змінюють швидкість реакції, але не входять до складу продуктів реакції, називаються каталізаторами. Кількість каталізатора, що вводять в систему, як правило, набагато менша за кількість реагуючих речовин. За допомогою каталізаторів можна змінити швидкість тільки термодинамічно можливого процесу.

Каталізатори бувають позитивні – прискорюють реакцію, і негативні – уповільнюють її. Негативні каталізатори називаються інгібіторами. Залежно від характеру систем, у яких відбувається каталітичний процес, розрізняють гомогенні і гетерогенні каталізатори. Під час гомогенного каталізу каталізатор перебуває в тому ж агрегатному стані, що й реагуючі речовини, у разі гетерогенного каталізу каталізатор перебуває в іншому агрегатному стані. Під час гетерогенного каталізу реакції відбуваються на поверхні каталізатора, тому їхня швидкість залежить від площі та властивостей поверхні. Каталізатор абсорбує молекули реагуючих сполук і збільшує їхню активність.

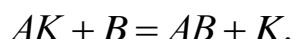
Загальний механізм гомогенного каталізу полягає в тому, що каталізатор утворює з однією з реагуючих речовин проміжну активну нестійку сполуку, яка розкладається в процесі реакції. Наприклад, реакція між речовинами A і B відбувається повільно:



Внаслідок взаємодії каталізатора K з речовиною A утворюється активна нестійка проміжна сполука AK :



Ця сполука легше і швидше взаємодіє з речовиною B , ніж A з B :



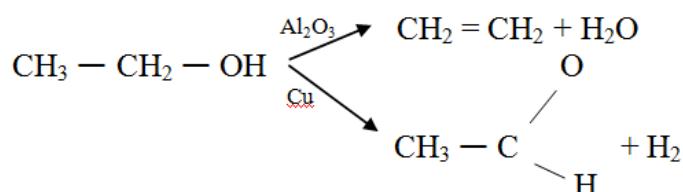
У результаті утворюється речовина AB і каталізатор у вільному стані.

Енергія активації каталітичної реакції значно менша, ніж некаталітичної (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Енергія активації деяких реакцій

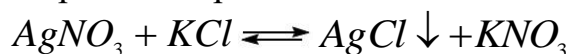
Реакція	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль		Каталізатор
	З каталізатором	Без каталізатора	
$C_2H_4 + \cdot H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$	40	180	Pt
$2HI \rightleftharpoons H_2 + \cdot I_2$	60	200	Pt
$2N_2O \rightleftharpoons 2N_2 + \cdot O_2$	120	220	Au
$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$	60	250	Pt
$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + \cdot 3H_2$	167	326	Fe

Каталізатор може змінювати не лише швидкість реакції, але й її механізм. З однієї речовини, використовуючи різні каталізатори, можна одержати різні продукти реакції. Наприклад, з етилового спирту за наявності Al_2O_3 одержують етилен і воду, а за наявності порошку міді – водень та оцтовий альдегід:



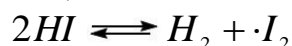
3.3 Хімічна рівновага

Хімічні реакції бувають необоротні й оборотні. Необоротні реакції відбуваються доти, доки не витратиться одна з реагуючих речовин, тобто до кінця. Наприклад, необоротною є реакція:



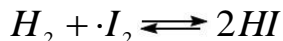
Кінцеві продукти цієї реакції не можна сполучити між собою так, щоб утворилися вихідні речовини.

Оборотні реакції відбуваються не до кінця, при цьому жодна з реагуючих речовин не витрачається повністю. Оборотна реакція може відбуватися як у прямому, так і в зворотному напрямках. Наприклад, реакція взаємодії водню з йодом є оборотною реакцією:



З водню й пароподібного йоду можна одержати йодистий водень. Своєю чергою при нагріванні йодистий водень розкладається на водень і йод. Тобто за цих умов одночасно відбувається як пряма, так і зворотна реакція. У рівняннях оборотних реакцій замість знака дорівнює ставлять протилежно напрямлені стрілки, які символізують перебіг реакцій у прямому й зворотному напрямках. Більшість хімічних реакцій належить до оборотних.

Кожен оборотний процес згідно із законом діючих мас характеризується швидкостями прямої (V_1) й зворотної (V_2) реакцій. Для реакції:



$$V_1 = k_1 \cdot C_{H_2} \cdot C_{I_2} \qquad V_2 = k_2 \cdot C_{HI}^2$$

У результаті перебігу прямої реакції концентрації молекул H_2 і I_2 , а також швидкість прямої реакції зменшуються в часі. Швидкість зворотної реакції V_2 на початку реакції дорівнює нулю, оскільки $C_{HI} = 0$, а потім збільшується в міру нагромадження HI . Внаслідок зменшення V_1 й збільшення V_2 настає стан хімічної рівноваги, коли $V_1 = V_2$ (рис. 3.2).

Стан системи реагуючих речовин, за якого швидкості прямої та зворотної реакцій стають однаковими, називається хімічною рівновагою. У стані хімічної рівноваги кількості вихідних речовин і продуктів реакції не змінюються, оскільки реакція відбувається в обох напрямках з однаковими швидкостями. Ось чому стан хімічної рівноваги має динамічний характер. Концентрації, що встановлюються в стані хімічної рівноваги, називаються рівноважними. Вони позначаються формулами речовин у квадратних дужках, наприклад $[H_2]$, на відміну від нерівноважної концентрації, яка позначається CH_2 .

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є її константа.

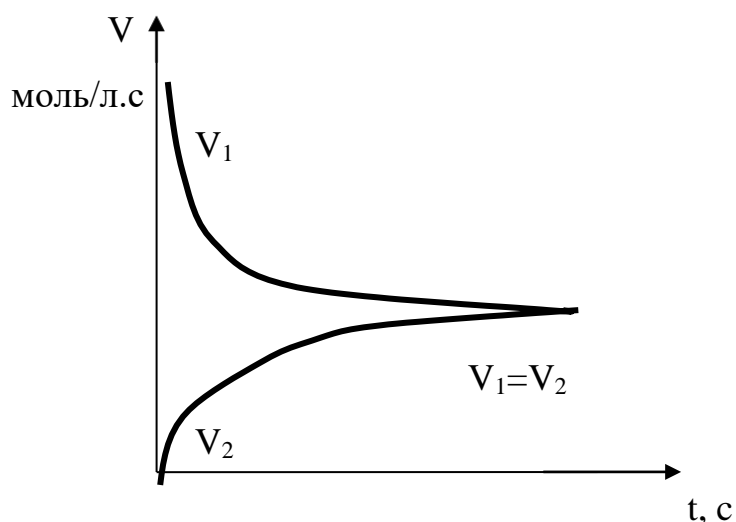


Рисунок 3.2 – Зміна швидкостей прямої та зворотної реакцій у часі

Константа рівноваги. У загальному вигляді оборотна реакція описується рівнянням $mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$:

$$V_{\text{пр}} = k_1 \cdot C_A^m \cdot C_B^n$$

$$V_{\text{зв}} = k_2 \cdot C_C^p \cdot C_D^q$$

У момент встановлення хімічної рівноваги $V_{\text{пр}} = V_{\text{зв}}$, тобто

$$k_1 [A]^m \cdot [B]^n = k_2 [C]^p \cdot [D]^q, \text{ або}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

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

$$K_p = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

Отже, у момент встановлення хімічної рівноваги відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції, взятих у степенях, рівних їхнім стехіометричним коефіцієнтам, до аналогічного добутку для вихідних речовин є сталою величиною за даної температури. Ця величина називається константою хімічної рівноваги. Вона не залежить від концентрації, а залежить від природи реагуючих речовин і температури.

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

Для гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги, аналогічно до закону діючих мас, входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазах.

Константа хімічної рівноваги визначає глибину перебігу процесу в момент досягнення стану рівноваги. Чим більша величина K_p , тим повніше взаємодіють речовини. Якщо пряма реакція екзотермічна ($\Delta H_T^0 < 0$), то K_p при збільшенні температури зменшується, якщо пряма реакція ендотермічна ($\Delta H_T^0 > 0$), то K_p при підвищенні температури збільшується.

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, у результаті чого хімічна рівновага порушується.

Вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги визначається за **принципом Ле Шательє** (1884 р.): якщо умови, за яких система перебуває в рівновазі, змінити, рівновага зміщується в напрямку процесів, які протидіють цій зміні.

Розглянемо вплив різних чинників на стан хімічної рівноваги на прикладі реакції синтезу аміаку з азоту та водню:



У разі збільшення концентрації азоту або водню рівновага буде зміщуватися у бік зменшення цих концентрацій, тобто в напрямку утворення аміаку (вправо); при збільшенні концентрації аміаку рівновага буде зміщуватися в напрямку утворення азоту і водню (вліво).

При збільшенні температури рівновага буде зміщуватися в бік ендотермічної реакції ($\Delta H > 0$), яка протидіє підвищенню температури, тобто вліво, а під час зниження – у бік екзотермічної реакції ($\Delta H < 0$), яка протидіє охолодженню, тобто вправо.

Зміна тиску зміщує рівновагу системи, якщо реакція йде між газами і при цьому змінюються об'єми газоподібних речовин. Наприклад, пряма реакція синтезу аміаку: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ відбувається зі зменшенням об'єму газоподібних речовин (тобто у замкненому реакторі тиск теж знижується), а зворотна реакція $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ зі збільшенням їхнього об'єму (тобто, з підвищенням тиску в замкненому реакторі). Тому зростання тиску зміщує рівновагу системи в бік утворення менших об'ємів, тобто вправо, а зменшення – у бік утворення більших об'ємів, тобто вліво.

Каталізатори не зміщують хімічну рівновагу, тому що вони однаково впливають на швидкість прямої та зворотної реакцій. За наявності каталізаторів рівновага встановлюється швидше.

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

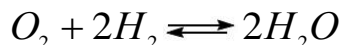
Фазові рівноваги. Фазовими рівновагами називаються гетерогенні рівноваги, які пов'язані з переходом речовини з однієї фази в іншу, без зміни хімічного складу. До них належать рівноваги в процесах випаровування, плавлення, конденсації тощо.

Фазові рівноваги, як і хімічні, характеризуються мінімальним значенням енергії Гіббса системи і рівністю швидкостей прямого та зворотного процесів. Для фазових рівноваг справедливий і принцип Ле Шательє.

Одним із найважливіших загальних законів гетерогенних (у тому числі й фазових) рівноваг є правило фаз. Згідно з цим правилом, у рівноважній системі число фаз Φ , число незалежних компонентів K і число ступенів свободи C пов'язані співвідношенням:

$$C = K - \Phi + 2.$$

Кількість незалежних компонентів K в системі – це їхнє найменше число, достатнє для утворення всіх фаз цієї системи. Коли в системі не відбувається хімічних перетворень, поняття «компонент» і «незалежний компонент» збігаються. Якщо ж у системі відбувається хімічна реакція, ці поняття розрізняються. Наприклад, у системі



три компоненти, але незалежними є тільки два ($K = 2$), тому що при рівновазі кількість будь-якого з трьох компонентів однозначно визначається наявністю двох інших:

$$K_p = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{O_2} \cdot P_{H_2}^2}.$$

У загальному випадку кількість незалежних компонентів K дорівнює загальній кількості компонентів мінус кількість рівнянь незалежних реакцій, що зв'язують ці компоненти.

Число ступенів свободи C дорівнює числу умов (температура, концентрація, тиск), довільна зміна яких у відомих межах не змінює кількості і вигляду фаз системи. За кількістю ступенів свободи системи поділяються на інваріантні ($C = 0$), моноваріантні ($C = 1$), біваріантні ($C = 2$) та поліваріантні ($C > 2$).

При вивченні фазових рівноваг широко використовується графічний метод – метод побудови діаграми стану. Діаграма стану може бути побудована на основі дослідних даних для будь-якої системи. Вона дозволяє судити про стійкість якої-небудь однієї фази системи та про стійкість рівноваги між двома або трьома фазами за заданих умов.

Розглянемо діаграму стану води (рис. 3.3).

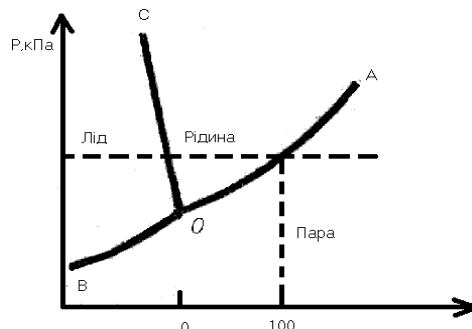


Рисунок 3.3 – Діаграма стану води

Кожному агрегатному стану, тобто кожній фазі відповідає визначена зона діаграми: твердій фазі – зона S , рідкій фазі – зона L , пароподібній – V . У кожній із них один компонент $K=1$, одна фаза $\Phi=1$ і число ступенів свободи $C = 1 - 1 + 2 = 2$ – система біваріантна. Це означає, що можна змінювати параметри (P і T) без зміни фазового стану системи.

Криві AO (сублімації), BO (плавлення) та CO (випарювання) характеризуються співіснуванням двох фаз одночасно (твердої – пароподібної, твердої – рідкої, рідкої – пароподібної), тому $C = 1 - 2 + 2 = 1$. Система моноваріантна, тобто незалежно змінним може бути тільки один параметр (C або T) без зміни числа фаз.

Точка O характеризується одночасним співіснуванням усіх трьох фаз. Число ступенів свободи $C = 1 - 3 + 2 = 0$. Система інваріантна, тобто зміна будь-якого параметра порушує фазову рівновагу.

ТЕМА 4 РОЗЧИНИ. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

4.1 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 у 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 перебувають в однаковому стані, то розчинником вважають компонент, що міститься 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, у 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 у 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 за певних умов, 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 неоднотипних 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 $m_{p-ну}$:

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

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/дм³; дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$, що міститься в розчині, до об'єму цього розчину (V_{p-ny}):

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

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

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

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

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 дм³) 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_{p-ny}):

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

Молярна концентрація і молярна концентрація еквівалента пов'язані співвідношенням:

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

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. Наприклад, для нейтралізації 1 л 1 н розчину хлоридної кислоти потрібно точно 1 л 1 н 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 саме 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 в 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).

4.2 Властивості розбавлених водних розчинів

Деякі фізичні властивості розбавлених розчинів залежать від числа розчинених частинок у 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

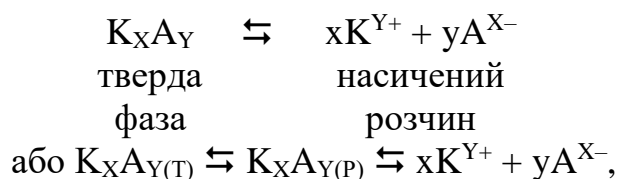
$$i = 1 + \alpha(k - 1),$$

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 у 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ тощо. При постійній температурі в насиченому розчині малорозчинного електроліту встановлюється рівновага між твердою фазою та йонами в розчині:



з урахуванням повної дисоціації електроліту:



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

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

Концентрація твердої фази $[\text{K}_x\text{A}_{y(\text{T})}] = \text{const}$, тому:

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

При постійній температурі в насиченому розчині добуток концентрації (або активності) йонів, 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 здатність 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 йонів у розчині (зміщення рівноваги

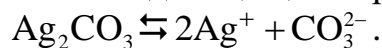
дисоціації вліво за принципом Ле Шательє), але величина DP залишиться постійною при незмінній температурі.

Умовою утворення осаду є перевищення добутку концентрації утворених йонів 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 у насиченому розчині, і добуток розчинності DP малорозчинного електроліту взаємопов'язані. Рівноважні молярні концентрації йонів 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 йонів, наприклад,

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

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

Водневий показник

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

$$\text{При } +25 \text{ }^\circ\text{C} \quad [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}. \quad (K_w \text{ або } K_{H_2O}).$$

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

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

У лужному розчині $[H^+] < [OH^-]$ (тобто $[H^+] = 10^{-8}, 10^{-9}, \dots$ 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:

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

аналогічно концентрацію гідроксид-іонів характеризують *гідроксидним показником*:

$$pOH = -\lg[OH^-];$$

$$pH + pOH = 14.$$

Відповідно у чистій воді $pH = pOH = 7$.

У кислому розчині $pH < 7$, а $pOH > 7$.

У лужному розчині $pH > 7$, а $pOH < 7$.

У разі розчинів сильних електролітів замість концентрації користуються активністю. Тому при необхідності більш точних розрахунків у таких розчинах потрібно визначати не рН, а $pa(H^+)$:

$$pa(H^+) = -\lg a(H^+) = pH - \lg \gamma(H^+).$$

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

Кислотно-основні індикатори – це речовини, які змінюють забарвлення залежно 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 $[H^+]$ – йонів – забарвлення одне, а для надлишку $[OH^-]$ – йонів – інше.

Найчастіше використовувані індикатори:

1) тимоловий синій (червоний – жовтий):

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

1.2) 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.

ТЕМА 5 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. У процесі водопідготовки доводиться стикатися з гідролізом солей. Важливу роль відіграє гідроліз у процесі знезалізнення води методом аерації. При насиченні води киснем ферум (II) гідрокарбонат, який міститься в ній, окислюється до солі ферум (III), яка значно сильніше піддається гідролізу. У результаті відбувається повний гідроліз, і ферум відділяється у вигляді осаду ферум (III) гідроксиду. На цьому ж ґрунтується застосування солей алюмінію як коагулянтів у процесах очистки води. Солі алюмінію, що додають у воду, у 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 йонами солі й води. У результаті такої взаємодії один із йонів води (H^+ або OH^-) зв'язується йонами солі в слабо дисоційовану частинку або важко розчинну речовину, а другий йон води накопичується в розчині і надає йому кислої або лужної реакції.

Процес обмінної взаємодії йонів солі й води, внаслідок чого рівновага електrolітичної дисоціації води порушується (змінюється рН середовища), називається гідролізом. Наслідком гідролізу є утворення слабого електrolіту. Гідроліз перебігає по-різному, залежно 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 $K_{\text{Г}}$:

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

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

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

Значення $K_{\text{Г}}$ солі характеризує здатність певної солі до гідролізу: чим більше $K_{\text{Г}}$, тим більшою мірою сіль підлягає гідролізу.

Залежно 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 ;

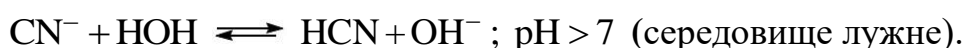
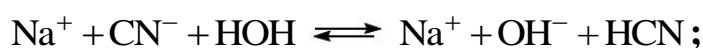
3) солі, що утворені слабкою основою і слабкою кислотою:
 $\text{NH}_4\text{CN}, \text{CH}_3\text{COONH}_4, (\text{NH}_4)_2\text{S}, \text{Cu}(\text{NO}_2)_2$;

4) солі, що утворені сильною основою і сильною кислотою:
 $\text{NaCl}, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{CsBr}$.

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:



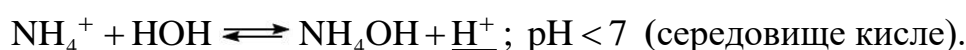
Гідроліз за аніоном (у реакцію з водою вступає тільки аніон):

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

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:



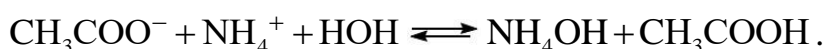
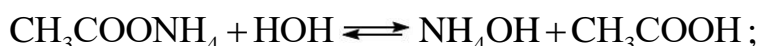
Гідроліз за катіоном (у реакцію з водою вступає тільки катіон):

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

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

Чим більш слабка основа, тим більшою мірою 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).

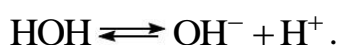
Гідроліз за аніоном і катіоном (спільний гідроліз):

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

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 більшою мірою сіль підлягає гідролізу;

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

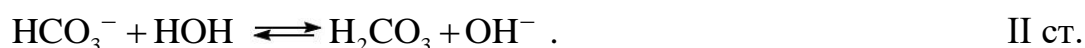
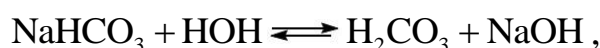


Процес гідролізу солей, що утворені сильною основою і сильною кислотою, зведений до процесу дисоціації молекул води, і вести розмову про гідроліз не варто. Таким чином, солі, що утворені сильною основою і сильною кислотою, гідролізу не підлягають, тому що рівновага між недисоційованими молекулами та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

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



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



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

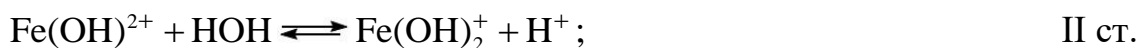
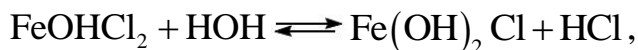
де $K_{(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3}$ і $K_{(\text{II})\text{H}_2\text{CO}_3}$ – константи дисоціації карбонатної кислоти за першим і другим ступенем.

$K_{(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3} > K_{(\text{II})\text{H}_2\text{CO}_3}$ відповідно $K_{(\text{I})\Gamma} > K_{(\text{II})\Gamma}$. Тому гідроліз за першим ступенем завжди відбувається набагато більшою мірою, ніж за другим. Гідроліз за третім ступенем – проблематичний.

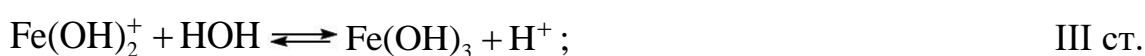
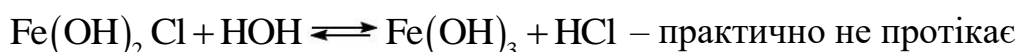
Треба пам'ятати, що стадій гідролізу завжди на одиницю менше, ніж заряд самого багатозарядного йона (виняток H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_3);



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

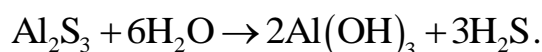


$$K_{(\text{II})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{Fe}(\text{OH})_3}}.$$



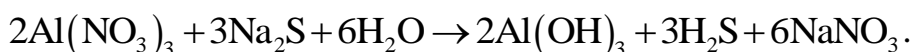
$$K_{(\text{III})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{I})\text{Fe}(\text{OH})_3}}.$$

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 якоюсь мірою 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, бориди. 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 отримуємо продукти гідролізу. Гідроліз ускладнює перебіг багатьох інших реакцій обміну. Наприклад, при взаємодії натрій карбонату з купрум сульфатом в осад зазвичай випадає основний купрум карбонат $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. У таблиці розчинності для солей, що повністю гідролізуються, стоїть риска. Прикладом такої солі є алюміній сульфід:



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 – алюміній сульфід, 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 виражено відношенням числа молів солі, що піддалися гідролізу, до загального числа молів солі, або відношенням концентрації солі, що піддалася гідролізу c_r , до концентрації розчиненої солі c : $h = \frac{c_r}{c}$. 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_r .

Величина константи гідролізу K_r залежить від величини константи дисоціації відповідного електроліту, зокрема для такого:

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

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

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

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

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

а за другою стадією:

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

де $K_{(I)\text{к-ти}}$ і $K_{(II)\text{к-ти}}$, $K_{(I)\text{осн}}$ і $K_{(II)\text{осн}}$ – 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 $K_{(II)r} \ll K_{(I)r}$. 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_r і ступеня гідролізу h пов'язані між собою співвідношенням, що аналогічне до закону розбавлення Оствальда:

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

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

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

Умовна класифікація електролітів залежно від ступеня дисоціації:

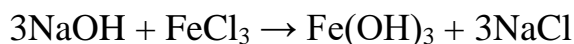
Сильні електроліти – під час розчинення у воді цілком дисоціюють на йони: $\alpha > 30 \%$	Слабкі електроліти – під час розчинення у воді погано дисоціюють на йони: $\alpha < 30 \%$
Усі розчинні солі, багато мінеральних кислот (HCl, HBr, HI, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HMnO ₄ , HClO ₄), луки (KOH, NaOH)	Деякі мінеральні кислоти (H ₂ CO ₃ , H ₂ S, H ₂ SiO ₃ , HNO ₂), майже всі органічні кислоти, багато бінарних сполук, гідроксиди металів

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

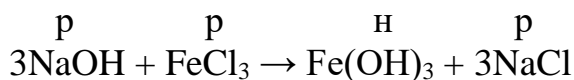
Коли утворюються речовини, що практично не дисоціюють та залишають сферу реакції		Реакція не протікає
<i>1. Осад</i>	Нерозчинні або малорозчинні сполуки	Суміш йонів, реакція не протікає Na ₂ SO ₄ + KCl Йони : Na ⁺ , SO ₄ ²⁻ , K ⁺ , Cl ⁻ .
<i>2. Летка речовина</i>	Леткі кислоти: HCl, HF, HBr, HI, H ₂ S, HNO ₃ . Нестійкі кислоти: ↗ H ₂ O H ₂ CO ₃ ↘ CO ₂ ↗ H ₂ O H ₂ SO ₃ ↘ SO ₂	
<i>3. Слабкі електроліти</i>	H ₂ O, CH ₃ COOH, NH ₃	

Алгоритм складання йонного рівняння реакцій

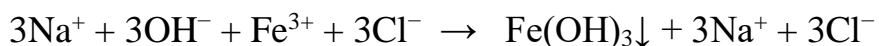
1. Запишіть молекулярне рівняння реакції, звертаючи особливу увагу на правильність складання формул речовин, що утворюються. Перевірте за валентністю. Розставте коефіцієнти.



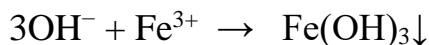
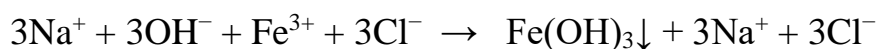
2. За допомогою таблиці розчинності визначте розчинність кожної речовини.



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 – у 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.

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

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 наведено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Властивості кислот, основ і солей у світлі теорії електролітичної дисоціації

Електроліти	Характерні спільні йони	Характерні властивості
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 6 ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

До дисперсних систем належать мікрогетерогенні системи з дуже розвиненою міжфазовою поверхнею, у яких одна фаза (дисперсна) більш-менш рівномірно розподілена в іншій фазі (дисперсійне середовище).

Властивості речовин у міжфазній поверхні товщиною в декілька діаметрів атомів або молекул відрізняються від властивостей всередині об'єму фази. Всередині об'єму чистої речовини сили міжмолекулярної взаємодії повністю скомпенсовані, тоді як у поверхневому шарі наявна тільки часткова компенсація (рис. 6.1).

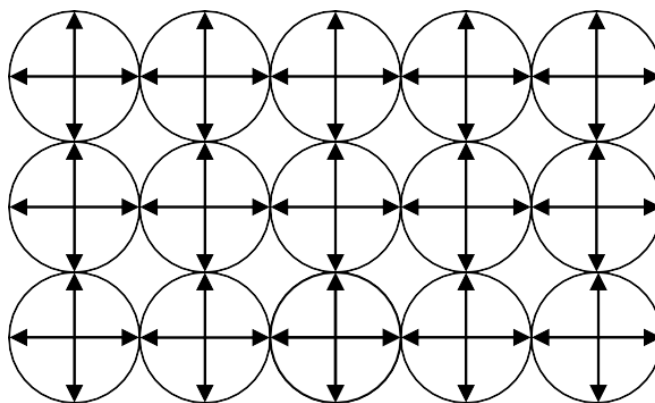


Рисунок 6.1– Стан молекули всередині речовини і в поверхневому шарі

Цей факт зумовлює наявність певної потенціальної енергії міжфазової поверхні, яку називають поверхневою енергією. Вона спричиняє до концентрації речовини однієї фази на поверхні іншої фази. Цей процес називається адсорбцією. Оскільки поверхнева енергія при цьому зменшується, процес адсорбції відбувається самочинно. Адсорбція – оборотний процес, і в системі через деякий час встановлюється рівновага: адсорбція \rightleftharpoons десорбція.

Речовина, на поверхні якої адсорбується інша речовина, називається адсорбентом, а речовина, що адсорбується – адсорбтивом. Кількість адсорбованої речовини залежить від величини поверхні адсорбента, концентрації адсорбтива та температури.

Чим більші поверхня адсорбента та концентрація адсорбтива, тим більша кількість речовини адсорбується. Але така залежність кількості адсорбованої речовини (Γ) від концентрації (C) існує до певної межі, після чого збільшення концентрації адсорбтива вже не впливає на кількість адсорбованої речовини (рис. 6.2).

Залежність кількості адсорбованої речовини від температури для оборотного процесу адсорбції підпорядкована принципу Ле Шательє. Оскільки адсорбція – процес екзотермічний, підвищення температури зміщує адсорбційну рівновагу в бік десорбції, тобто зі збільшенням температури адсорбція зменшується.

Адсорбційні процеси відіграють суттєву роль при утворенні дисперсних систем.

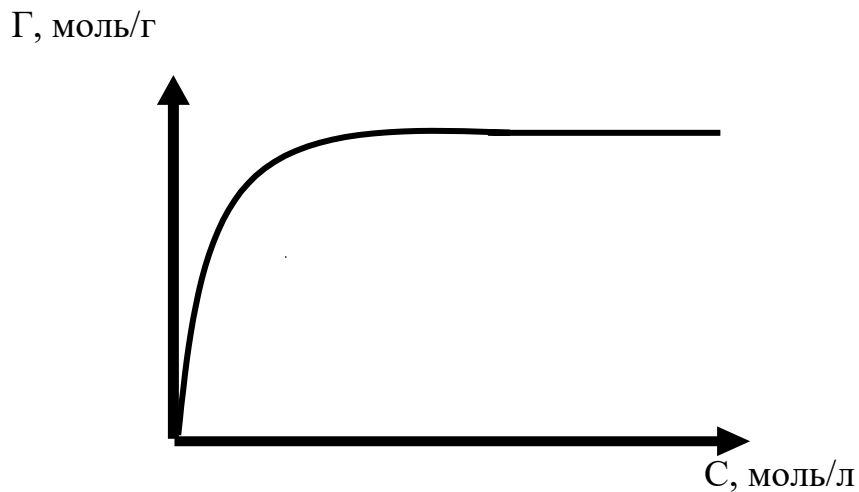


Рисунок 6.2 – Залежність кількості адсорбованої речовини від концентрації адсорбтива

Класифікація дисперсних систем. Дисперсні системи класифікують за розміром часточок дисперсної фази та за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища.

Найважливішою характеристикою дисперсних систем є ступінь дисперсності D – величина, обернена розміру часточок дисперсної фази a :

$$D = \frac{1}{a}.$$

Залежно від розмірів часточок дисперсної фази дисперсні системи поділяють на грубодисперсні – розмір часточок дисперсної фази 10^{-5} – 10^{-7} м (емульсії, суспензії) та колоїдні розчини або золі – розмір часточок дисперсної фази 10^{-7} – 10^{-9} м.

Якщо розмір часточок дисперсної фази менший ніж 10^{-9} м, утворюються істинні розчини, або просто розчини.

Класифікацію дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища наведено в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1 – Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища

Дисперсійне середовище	Дисперсна фаза		
	газоподібна	рідина	тверда
газоподібне	—	аерозоль (туман)	аерозоль (дим, пил)
рідке	піна	емульсія (молоко, нафта)	суспензії (глина у воді), колоїдні розчини
тверде	пористі матеріали (пінобетон, цегла)	вологі ґрунти	гірські породи (граніт)

Колоїдні системи (золі). Утворення колоїдної системи може відбуватися двома методами: 1) сполученням (агрегацією) окремих молекул, атомів або йонів (конденсаційний метод); 2) диспергуванням часточок речовини дисперсної фази до досягнення ними розміру колоїдних (дисперсійний метод). За першим методом одержують колоїдні системи з гомогенних середовищ за допомогою різних хімічних реакцій. Необхідними умовами повинні бути мала розчинність речовин дисперсної фази в певному дисперсійному середовищі, проведення реакцій за таких умов, щоб конденсація зупинялася на потрібному ступені дисперсності, та наявність між часточками і середовищем взаємодії, яка б перешкоджала злипанню часточок, тобто стабілізація часточок дисперсної фази.

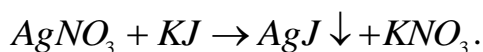
Диспергування часточок дисперсної фази може відбуватися за допомогою спеціальних колоїдних млинів (для подрібнення твердих тіл) або диспергуючих ультразвукових приладів (для подрібнення металів).

Залежності від характеру взаємодії між часточками дисперсної фази та дисперсійного середовища колоїдні системи поділяють на два класи: ліофобні та ліофільні.

Ліофобні колоїдні системи. У ліофобних колоїдах часточки дисперсної фази лише незначною мірою взаємодіють з дисперсійним середовищем, а тому майже не мають сольватної оболонки. До ліофобних колоїдних систем належать золі металів, гідроксидів металів, сульфідів та інших солей.

Будову колоїдної часточки (міцели) розглянемо на прикладі золю йодиду срібла AgJ .

При змішуванні розчинів йодиду калію KJ та нітрату срібла $AgNO_3$ утворюється білий осад йодиду срібла AgJ :



Якщо реакцію проводити за певних умов (оптимальна концентрація вихідних реагентів, швидкість змішування тощо), AgJ не випадає в осад, а утворюється золь.

Залежно від того, який реагент береться в надлишку ($AgNO_3$ або KJ), колоїдна часточка буде мати різну будову. Молекули нерозчинної речовини AgJ , що утворюються внаслідок реакції, злипаються, утворюючи мікрокристалики (агрегати), доки не з'явиться мікроповерхня поділу фаз. Позначимо кількість молекул, що злиплися, через m . На поверхні мікрокристалика адсорбуються йони, які входять до складу молекул, що утворюють агрегат і містяться в надлишку. Якщо $AgNO_3$ взяли в надлишку, на поверхні агрегату адсорбуються йони Ag^+ (потенціал-визначальні йони). Агрегат разом з потенціал-визначальними йонами називають ядром. До ядра притягуються йони протилежного знака, що містяться в надлишку (NO_3^-) і електростатичними силами утримуються на поверхні ядра. Ці йони називають протийонами і їхня кількість завжди менша, ніж кількість потенціал-визначальних йонів. Потенціал-визначальні йони разом з протийонами утворюють адсорбційний шар. Агрегат разом з адсорбційним шаром утворює гранулу, яка має заряд, що дорівнює алгебраїчній сумі зарядів йонів, що входять до складу адсорбційного шару. Навколо гранули в дисперсійному середовищі роташовується дифузний шар, у якому розміщується решта гідратованих протийонів. Гранулу, оточену дифузним шаром, називають міцелою: міцела є електронейтральною часточкою (рис. 6.2 та 6.3).

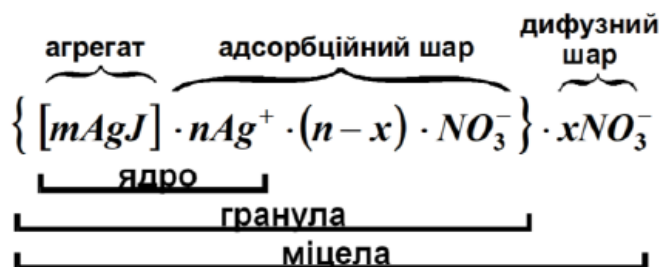


Рисунок 6.2 – Будова міцели золью AgJ (у надлишку $AgNO_3$)

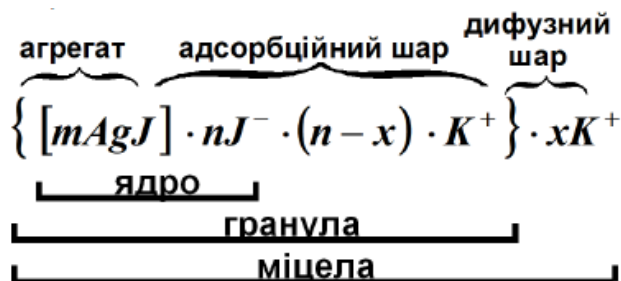


Рисунок 6.3 – Будова міцели золью AgJ (у надлишку KJ)

Ліофільні колоїдні системи. До ліофільних належать такі колоїдні системи, в яких часточки дисперсної фази начною мірою взаємодіють

з молекулами дисперсійного середовища. Ліофільні колоїдні системи утворюють молекули речовин з різко вираженою дифільністю. Дифільність – це властивість однієї частини молекули бути ліофільною, а другої – ліофобною відносно до дисперсійного середовища. До дифільних речовин належать поверхнево-активні речовини (ПАР), наприклад, мила, які є натрієвими або калієвими солями жирних кислот з довжиною вуглеводневого ланцюга C_{12} – C_{20} . Прикладом таких речовин може бути стеарат натрію $C_{17}H_{35}COONa$. Молекула цієї речовини має гідрофільну групу $COONa$ і гідрофобну – вуглеводневий радикал $C_{17}H_{35}$.

При взаємодії мила з водою в межах концентрацій 10^{-2} – 10^{-3} моль/л утворюється істинний розчин мила у воді. Подальше підвищення концентрації веде до утворення міцел-асоціатів з 20–100 і більшою кількістю молекул мила. Утворюється ліофільна (якщо дисперсійне середовище вода – гідрофільна) колоїдна система. Схематично будова такої міцели дається на рисунку 6.4, де кулькою позначена гідрофільна група молекули, а ламаною лінією – вуглеводневий гідрофобний ланцюг.

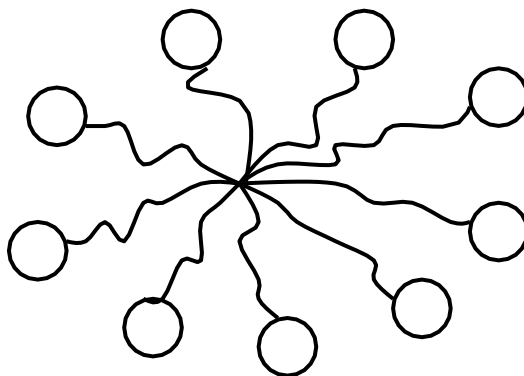


Рисунок 6.4 – Будова міцели ліофільного золю (стеарату натрію)

Завдяки гідрофільності зовнішньої оболонки міцели поверхнева енергія, що зумовлює зростання ентальпії при утворенні поверхні, знижується за рахунок енергії гідратації, а тому $\Delta H < T\Delta S$ і $\Delta G < 0$, тобто стає можливим самочинний процес утворення колоїдної системи.

Кінетична та агрегативна стійкість колоїдних систем. Кінетична стійкість – це стійкість дисперсної фази відносно до дії сил тяжіння. Агрегативна стійкість – це здатність дисперсної системи зберігати незмінним ступінь дисперсності, тобто здатність часточок дисперсної фази зберігати свої розміри, не злипатися.

Кінетична стійкість зумовлюється наявністю броунівського руху, завдяки чому дисперговані часточки здатні протистояти дії сил земного тяжіння. Його інтенсивність тим більша, чим менші розміри часточок дисперсної фази, тому колоїдні розчини, які характеризуються високим ступенем дисперсності, мають велику кінетичну стійкість.

Агрегативна стійкість золей зумовлюється двома факторами:

1) наявністю у гранул колоїдних часточок однойменних зарядів, які перешкоджають злипанню часточок при зіткненнях;

2) утворенням навколо колоїдних часточок сольватних оболонок з молекул дисперсійного середовища. Ці оболонки завдяки своїй пружності і підвищеній в'язкості перешкоджають злипанню часточок. Для ліофобних золей переважним є перший фактор, а для ліофільних – другий.

Електрокінетичний або дзета (ξ)-потенціал. Електрокінетичними називають явища, які виникають на межі переміщення двох фаз. При переміщенні рідини крізь пористі матеріали виникає різниця потенціалів – потенціал протікання; при осіданні часточок – потенціал осідання; при рухові колоїдних часточок – електрокінетичний або дзета-потенціал (ξ).

У процесі руху електронейтральної міцели дифузний шар частково відривається від поверхні гранули.

Стрибок потенціалу, що виникає на межі ковзання фаз гранула – дифузний шар, називається електро-кінетичним або дзета-потенціалом (ξ). Його величина лежить у межах 0,001–0,1 В. Дзета-потенціалу приписують знак заряду гранули. Величина дзета-потенціалу залежить від температури, концентрації протийонів у розчині та їхнього заряду. З підвищенням температури ξ -потенціал зменшується, тому що зменшується заряд гранули (адсорбційна рівновага зміщується в бік десорбції). Підвищення концентрації протийонів і збільшення їхнього заряду також зменшують заряд гранули, товщину дифузного шару, а відповідно й величину ξ - потенціалу.

При пропусканні через колоїдний розчин постійного електричного струму відбувається напрямлений рух гранул і дифузного шару до електродів з протилежними знаками. Це явище називається електрофорезом і використовується для встановлення будови колоїдних часточок.

Коагуляція золей. Коагуляція – це процес укрупнення колоїдних часточок. Вона зумовлює поступове осідання дисперсної фази та виділення її з розчину у вигляді осаду. Цей процес називається седиментацією.

Звичайно коагуляція відбувається при додаванні до золю:

1) електроліту;

2) іншого золю, гранули якого мають протилежний заряд, а також при нагріванні.

Найчастіше золі коагулюють додаванням електролітів. Для коагуляції потрібна певна кількість електроліту, яка називається порогом коагуляції. Коагулюючим є йон, що має протилежний знак відносно знака заряду гранули, причому коагулююча дія іонів зростає зі зростанням їхніх зарядів. Проникнення цих йонів в адсорбційний шар зменшує заряд гранули і агрегативна стійкість системи зменшується.

При змішуванні у визначених співвідношеннях двох золей, гранули яких мають протилежні заряди, ці заряди нейтралізуються – відбувається взаємна коагуляція.

Підвищення температури зміщує адсорбційну рівновагу в бік десорбції, концентрація йонів в адсорбційному шарі зменшується, відповідно

зменшується і заряд гранул, що призводить до зменшення агрегативної стійкості.

Явище коагуляції колоїдних розчинів поширене в природі і часто використовується в промисловості. Наприклад, процес коагуляції застосовується в техніці водоочищення: часточки осаду гідроксиду алюмінію, що коагулює (до води додають суміш солі алюмінію та лугу), захоплюють часточки домішок – і вода освітлюється.

Гелі. Деякі ліофільні золі в певних умовах (наприклад, у стані спокою) можуть перетворюватися в драглеподібну масу, яка називається гелем. У цьому випадку часточки дисперсної фази взаємодіють між собою, що призводить до утворення певних структур у вигляді каркасу або сітки, які обмежують текучість дисперсної системи і надають їй здатності зберігати форму й об'єм.

Твердіння в'язучих будівельних матеріалів відбувається через стадію утворення гелей. При твердінні в'язучого відбувається обезводнення гелю за рахунок випаровування води, хімічного зв'язування її іншими речовинами або відсмоктування пористими матеріалами. При цьому гель поступово перетворюється в тверде каменеподібне тіло (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 – Зміна механічних властивостей гелю кремнієвої кислоти H_2SiO_3 при обезводненні

Вміст води, %	Механічна міцність, кг/см ²
50	85
31	565
14	985

Деякі гелі мають здатність розріджуватися при перемішуванні, струшуванні і перетворюватися в золь, який у спокійному стані знову переходить у гель (і так декілька разів). Це явище називається тіксотропією і використовується, наприклад, у процесі вібрування бетону при його твердінні.

ТЕМА 7 ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

7.1 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, йонообмінні 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 йонів. Ступінь окиснення (окисне число) – це умовний заряд, який придбав би атом у молекулі, якби всі електронні пари його хімічних зв'язків змістилися в бік більш електронегативних атомів.

Для визначення ступеня окиснення існують такі правила:

1. Ступінь окиснення атомів у простих речовинах дорівнює нулю (Cl_2 , Br_2 , H_2).

2. Ступінь окиснення одноатомного йона дорівнює його заряду. Наприклад, у хлориді натрію ступінь окиснення натрію становить +1, хлору – (-1).

3. Ступінь окиснення водню в усіх сполуках становить +1, за винятком гідридів металів (NaH , CaH_2 та ін.). У гідридах металів його ступінь окиснення (-1).

4. Ступінь окиснення кисню в більшості сполук становить -2. У фториді кисню OF_2 кисень має ступінь окиснення +2. У пероксидах ступінь окиснення кисню становить (-1) (H_2O_2 , CaO_2).

5. Елементи головної підгрупи першої групи (Li , Na , K , Rb , Cs , Fr) в усіх сполуках мають ступінь окиснення +1, а елементи головної підгрупи другої групи (Be , Mg , Ca , Sr , Ba , Ra), а також Cd і Zn мають ступінь окиснення +2.

6. Найвищий ступінь окиснення елемента в його сполуках дорівнює номеру групи періодичної системи, в якій знаходиться цей елемент. Наприклад, марганець, що міститься у сьомій групі, має найвищий ступінь окиснення +7.

7. Найнижчий ступінь окиснення для металів дорівнює нулю, для неметалів $A - 8$, де A – номер групи періодичної системи, в якій розташований елемент.

8. Сума ступенів окиснення всіх атомів у молекулі дорівнює 0.

Зміна ступеню окиснення пов'язана з переходом електронів, або зміщенням електронних пар. Поняття «ступінь окиснення» має певною мірою формальний характер, він не дорівнює дійсному (ефективному) заряду атома. Більш того, у деяких випадках атом, який має більший ступінь окиснення насправді 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. Наприклад, процеси фотосинтезу, дихання, травлення – усе це окисно-відновні реакції. Процес горіння – це також окисно-відновна реакція, у якій кисень повітря виступає як окисник.

Часто ступінь окиснення елемента не збігається з числом утворених ним хімічних зв'язків. Наприклад, азот має чотири зовнішні 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).

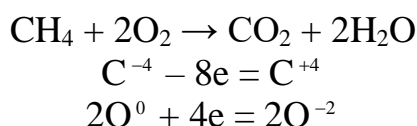
Окиснення – це процес віддачі електронів частинкою, а **відновлення** – приєднання електронів.

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). Окисник окиснює іншу речовину, сам при цьому відновлюється. Відновник відновлює іншу речовину, сам при цьому окиснюється.

Елементи, які перебувають у вищому ступені окиснення, можуть тільки відновлюватися, тобто бути окисниками, тому що їхні атоми спроможні лише приймати електрони. Елементи, які перебувають 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. Вищий ступінь окиснення для багатьох елементів дорівнює номеру групи, а нижчий для неметалів можна розрахувати за формулою – номер групи відняти вісім.

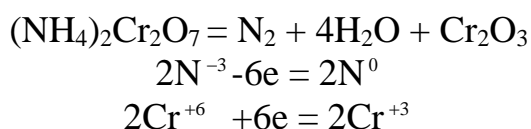
Типи окисно-відновних реакцій

За механізмом перебігу розрізняють: міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні та реакції диспропорціонування. Міжмолекулярні – це реакції, у яких окисник і відновник є різними речовинами. Прикладом міжмолекулярної окисно-відновної реакції є реакція горіння, наприклад, метану:



У цій реакції Карбон у молекулі метану віддає електрони, тобто він є відновником. Як окисник виступає молекула Оксигену.

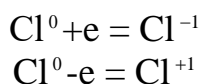
У внутрішньомолекулярних реакціях зміна ступеня окиснення атомів відбувається в одній молекулі. Прикладом внутрішньомолекулярної реакції є реакція розкладання біхромату амонію:



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 свій ступінь окиснення, так і зменшує його:

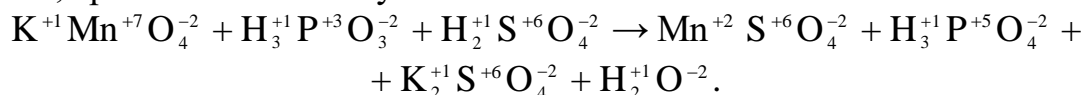


Складання окисно-відновних реакцій. Метод електронного балансу

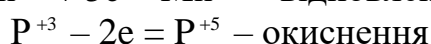
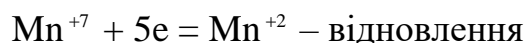
Одним із методів складання рівнянь окисно-відновних реакцій є метод електронного балансу. За цим методом складають електронні рівняння, у яких вказуються ступені окиснення, а також число відданих та прийнятих електронів. Кількість відданих електронів має дорівнювати кількості приєднаних електронів. Наприклад, 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 потрібно дотримуватись такої послідовності дій:

- скласти схему рівняння реакції і зазначити вихідні речовини та продукти реакції;
- визначити 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).

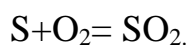
Найбільш важливими окисниками є такі прості речовини: кисень, галогени, сірка, фосфор. Як окисники можуть виступати йони металів, що перебувають не в нижчих ступенях окиснення Fe^{+3} , Cu^{+2} , Ti^{+4} . У багатьох реакціях окисниками виступають йони водню H^+ . З найбільш поширених

окисників серед складних речовин можна відмітити такі: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , H_2O_2 , HClO_4 , KClO_3 .

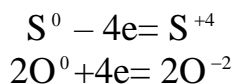
З простих речовин як відновники можуть виступати метали, а також деякі неметали – водень, вуглець. Відновниками можуть бути також негативні йони неметалів – Cl^- , Br^- , I^- , S^{-2} , N^{-3} , а також позитивні йони металів, що перебувають у низьких ступенях окиснення Cu^+ , Fe^{+2} , Cr^{+3} , Sn^{+2} , Mn^{+2} . Із 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 як окисник, а горюча речовина – як відновник. Наприклад, реакція горіння сірки:



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

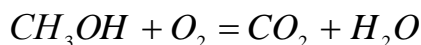


Горіти можуть багато речовин, але не всі речовини-відновники можуть окиснюватися так, щоб виникав процес горіння. Для цього потрібні такі умови:

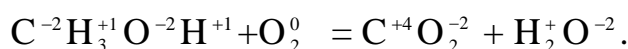
- реакція має відбуватися з виділенням великої кількості тепла;
- при високих температурах швидкість реакції повинна бути великою;
- потрібен постійний контакт окисника і відновника.

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 , SO_2 відповідно. Якщо процес горіння відбувається при нестачі кисню, замість вуглекислого газу може утворюватися чадний газ (CO) або кіптява (C).

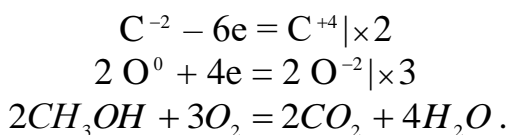
Під час розрахунків ступенів окиснення вуглецю в органічних сполуках треба мати на увазі, що Оксиген – більш електронегативний елемент, а Гідроген – менш електронегативний, ніж Карбон. Розглянемо приклад реакції горіння метанолу CH_3OH :



Розрахуємо ступені окиснення:



Ступені окиснення змінюють Карбон та Оксиген:



ТЕМА 8 МЕТАЛИ. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

8.1 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, мідь, нікель, титан. Хром і марганець через їхню недостатню пластичність, а молібден, тантал, ніобій і ванадій – через дефіцитність застосовують, 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 тощо.

Для всіх металів характерним є 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 $q > 5 \text{ г/см}^3$ та легкі $q < 5 \text{ г/см}^3$. За температурою плавлення метали поділяють на тугоплавкі $T_{\text{пл}} < 1300^\circ\text{К}$ і легкоплавкі $T_{\text{пл}} > 1300^\circ\text{К}$. 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 – їхня 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, мають 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.

8.2 Хімічні властивості металів

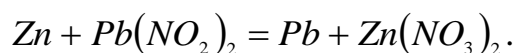
Основною хімічною властивістю металів є здатність їхніх атомів легко віддавати свої валентні електрони і переходити в позитивно заряджені іони. Типові метали ніколи не приєднують електронів, їхні йони завжди заряджені позитивно.

Оскільки 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 активніший, 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 йонам двовалентного свинцю і перетворюються в йони цинку, а йони 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 йони важче приєднують електрони, ніж атоми та йони свинцю.

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

Якщо розташувати метали в ряд за зростанням їхніх 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 менший електродний потенціал металу, тим сильнішою є його відновна здатність.

2. Кожен метал здатний витискувати (відновлювати) з розчинів солей ті метали, що розташовані в ряді напруг справа від нього.

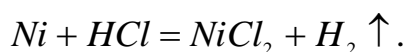
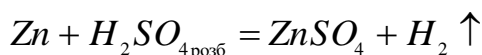
3. Усі метали, що мають негативний стандартний електродний потенціал, тобто які розташовані в ряді напруг зліва від Гідрогену, здатні витискувати водень з розчинів кислот (окрім сульфатної концентрованої та нітратної кислот).

Необхідно відзначити, що представлений ряд характеризує поведінку металів та їх солей тільки у водних розчинах і за кімнатної температури. Окрім того, потрібно приймати до відома, що висока електрохімічна активність

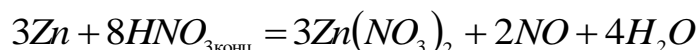
металів не завжди означає їх високу хімічну активність. Наприклад, ряд напруг починається літієм, тоді як більш активні в хімічному відношенні рубідій і калій розташовані справа від літію. Це пов'язано з винятково високою енергією процесу гідратації йонів літію порівняно з йонами інших лужних металів.

Взаємодія металів з розчинами кислот і лугів

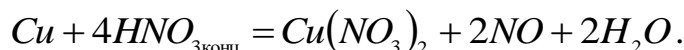
Метали, що розташовані в ряду напруг до Гідрогену, витискують водень із розбавлених розчинів сильних кислот (HCl, H₂SO₄, HI, HBr):



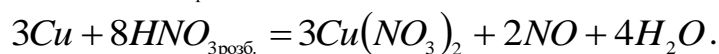
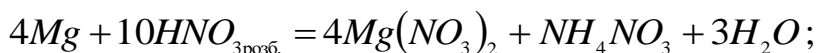
Метали, розташовані в ряду напруг після Гідрогену (Cu, Ag, Au), не взаємодіють із розбавленими розчинами кислот неокиснювального типу. Кислоти, що мають окиснювальні властивості (HNO₃, HClO₄, H₂SO_{4конц.}), при взаємодії з металами не виділяють водень, а відновлюються, залежно від активності металу і концентрації кислоти, до різних продуктів. Наприклад, нітратна кислота високої концентрації відновлюється активними металами (Mg, Zn та ін.) до оксидів Нітрогену NO, N₂O та Нітрогену (N₂):



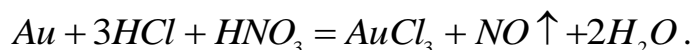
Неактивними металами (Cu, Ag та ін.) концентрована нітратна кислота відновлюється до оксиду Нітрогену(IV) (NO₂):



Розбавлені розчини нітратної кислоти відновлюються активними металами до N₂ і NH₃, а неактивними металами – до N₂O і NO:



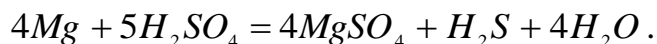
Деякі метали, наприклад Au, Al, Cr, у розчинах нітратної кислоти можуть пасивуватися (покриватися захисною плівкою). Такі метали розчиняються в розчинах нітратної кислоти з добавками хлоридної кислоти. Суміш нітратної і хлоридної кислот (складу в об'ємних частках 1:3) називають «царською горілкою»:



Концентрована сульфатна кислота відновлюється неактивними металами (Cu, Ag та ін.) до SO₂:

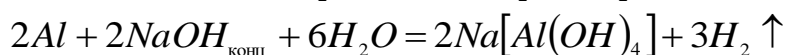
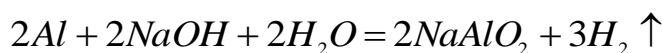


Активні метали відновлюють сульфатну кислоту до сульфуру і навіть до сірководню:



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 лугів з утворенням солей та водню:



Деякі метали можуть реагувати з лугами тільки в присутності окисників.

Властивості металів головних та побічних підгруп

Спільні фізичні властивості зумовлені однаковим 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.

ТЕМА 9 ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Основні принципи, що лежать в 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 йони цинку почнуть переходити в розчин під впливом електростатичних сил, що діють з боку полярних молекул води. У зв'язку з цим метал, у якому залишається надлишок електронів, заряджається негативно, а розчин довкола металу – позитивно. (рис. 9.1). Кількість йонів цинку, що переходять у розчин, дуже мала. Негативний заряд, який виникає на металі, починає притягувати назад йони цинку. Відтак, через деякий час настає рівновага: кількість йонів, що залишають ґратку металу, дорівнює кількості йонів, що повертаються на метал. Цій рівновазі відповідає відповідний рівноважний електродний потенціал.

Йони, що перейшли до розчину, не можуть розподілятися рівномірно в об'ємі розчину, а внаслідок електростатичного тяжіння до негативного зарядженого металу розташовуються близько до поверхні і утворюють подвійний електричний шар (рис. 9.1).

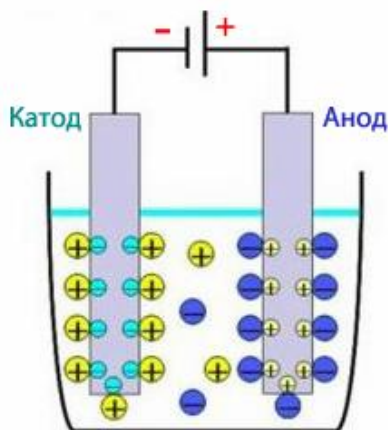


Рисунок 9.1 – Утворення подвійного електричного шару

Для малоактивних металів рівноважна концентрація йонів набагато менша. Якщо занурити малоактивний метал (наприклад, мідь) у розчин його солі (CuSO_4) з концентрацією більшою, ніж рівноважна концентрація йонів міді, то частина катіонів перейде з розчину на електрод. Поверхня електрода заряджається позитивно, а розчин – негативно за рахунок залишкової кількості аніонів (рис. 9.2).

Для того щоб порушити рівноважний стан подвійних електричних шарів, треба, щоб у процесі переходу йонів активного металу в розчин його електрони перетікали на неактивний метал. Такі умови можна забезпечити в гальванічному елементі (рис. 9.2).

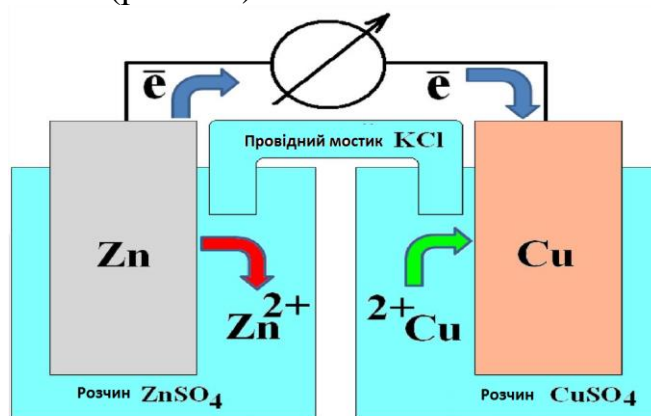
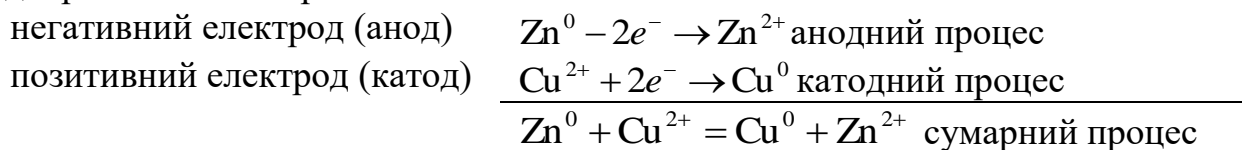


Рисунок 9.2 – Гальванічний елемент

Якщо сполучити дві пластини (цинкову та мідну) провідником, то накопичені на цинку електрони будуть перетікати до мідної пластини. Таким чином цинк знову отримує можливість посилати все нові та нові кількості йонів цинку в розчин. На мідній пластині йони 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:



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

ЕРС гальванічного елемента завжди позитивна, тому що відповідає процесу, який відбувається самовільно з позитивною роботою ($\Delta G < 0$). ЕРС ланцюга вважається позитивною, якщо катіони під час роботи ланцюга переходять у розчин від електроду, що записаний ліворуч (анода), у напрямку до електроду, що записаний праворуч (катода). У тому ж напрямку рухаються й електрони в зовнішньому ланцюгу. Таким чином, при запису 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 є 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. 9.3):

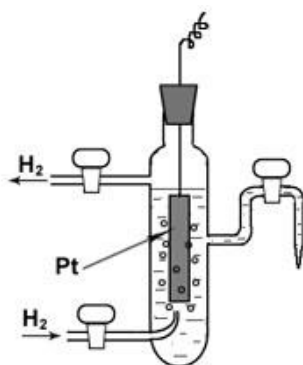


Рисунок 9.3 – Стандартний водневий електрод

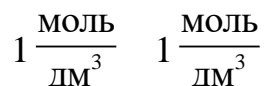
$\text{H}^+ | \text{H}_2 (p_{\text{H}_2} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}) | \text{Pt}$, у якому активність (молярна концентрація) йонів водню в розчині дорівнює одиниці. Електродна реакція $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$.

Електродним потенціалом металу називається величина, що дорівнює ЕРС гальванічного елемента, складеного з даного електрода і стандартного водневого електрода, що міститься в розчині з одиничною активністю (молярною концентрацією) йонів 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) йонів цього металу, що дорівнюють одиниці. Наприклад, для знаходження електродного потенціалу цинкового електроду треба скласти гальванічний елемент (рис. 9.4):



Рисунок 9.4 – Визначення стандартного потенціалу цинка
 $(-) \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{H}_2\text{SO}_4 | (\text{H}_2) \text{Pt} (+)$



ЕРС цього елемента, у 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, у 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 металу;

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

R – газова стала;

T – температура в К;

F – число Фарадея;

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

Якщо взяти $\theta = 2,303 \frac{RT}{F}$, то при активності металу (молярній концентрації), що дорівнює одиниці, отримаємо спрощене рівняння:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \ln c(\text{Me}^{n+}), \text{ або при } 25^\circ\text{C:}$$

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

Наприклад, 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, вимірних відносно стандартного водневого електрода, у порядку збільшення значення електродного потенціалу, то утворюється ряд напруг металів (*див. ряд напруг металів*).

Теоретичне й практичне значення ряду напруг металів полягає в тому, що всі елементи в ньому розміщені залежно від їхніх 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 їхніх солей.

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

Зробимо розрахунок ЕРС для гальванічного елемента:



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

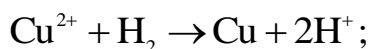
$$E = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} ;$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = 0,34 - 0,059 = 0,28\text{В} ;$$

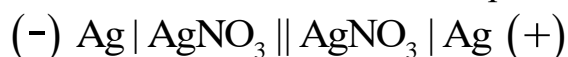
$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,76 - 0,03 = -0,79\text{В} ;$$

Розрізняють гальванічні елементи:

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



2) концентраційні елементи, що складаються з ідентичних за фізичним станом і хімічною природою учасників окисно-відновного процесу. Наприклад, два однакових метали, які занурено в розчин солі того ж металу, 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 йонів, а не за рахунок хімічної реакції.

ТЕМА 10 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

10.1 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.

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 перебувають 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 такі 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 загалом.

10.2 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 розрізняють *хімічну* та *електрохімічну* корозію; окремо виділяють *мікробіологічну* та *радіаційну*.

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



і *катодна* (відновлення окисника Ox)



де Red – відновлена форма окисника.

Реакції (10.1) і (10.2) 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 (10.1) і (10.2), споживають їх продукти та змінюють склад і природу середовища (зокрема рН), утворюють осади або плівки на поверхні металу і за рахунок цього впливають на перебіг реакції.

Радіаційна корозія відбувається 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. 10.1).

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 (пітинг)* пов'язана з руйнуванням металу у вигляді точкових пошкоджень, які для тонкошарових

виробів можуть переростати в наскрізні (корозія нержавіючої сталі в морській воді).

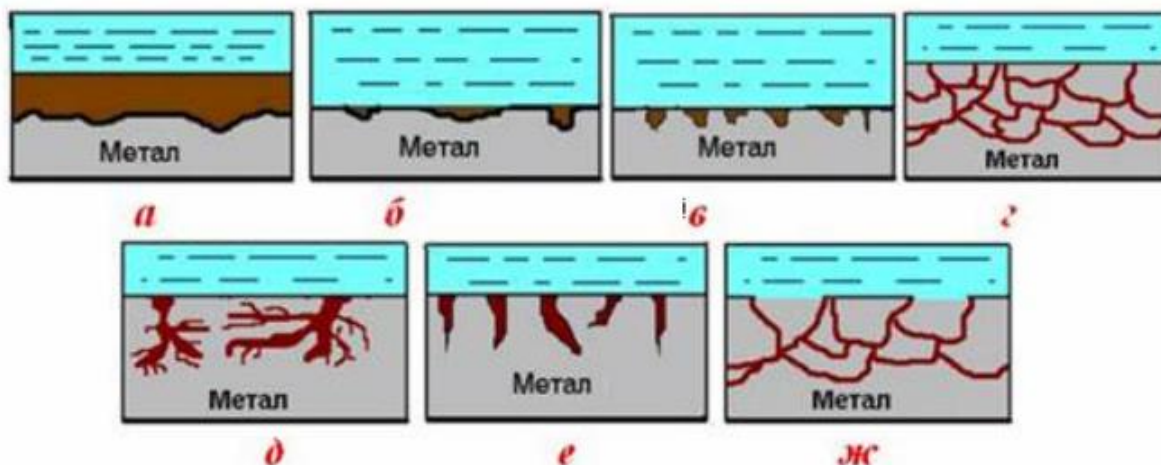


Рисунок 10.1 – Види корозійних пошкоджень:

- а – суцільна рівномірна; б – місцева плямиста; в – місцева виразкова;
г – місцева міжкристалічна; д – місцева розстріскувальна;
е – місцева (пітінгова); ж – суцільна селективна

Щільна корозія – непропорційне зростання швидкості руйнування металу під прокладками, у зазорах, нарізних з'єднаннях тощо. Вона розвивається на ділянках конструкцій, що містяться 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. У першому випадку корозію називають *структурно-вибірковою*, а в другому – *компонентно-вибірковою*.

За умовами експлуатації та видом корозійного середовища розрізняють:

– *атмосферну* корозію – руйнування металу при температурі та вологості навколишнього середовища, у 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 у ґрунтах, що відрізняються хімічним складом, вологістю, ступенем аерації та поруватості;

– *морську* корозію – руйнування металів у морській воді і морській атмосфері, що відрізняються високим вмістом хлорид-йонів, електропровідністю, широким йонним 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, потрібно 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 перебуває 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).

10.3 Основні причини корозії

Основна причина корозії металів і сплавів полягає у їх термодинамічній нестійкості. Термодинамічною характеристикою імовірності самодовільного перебігу будь-якого хімічного процесу за певних умов є значення зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гіббса). Якщо ця зміна є негативною величиною ($\Delta G < 0$), корозійний процес у системі термодинамічно імовірний і відбувається самовільно. Оскільки ΔG пов'язана зі стандартними потенціалами металу E_a^0 та окисника E_k^0 , 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.

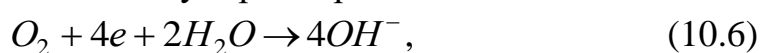
Для визначення потенціалу відновлення окисника необхідно знати, який компонент агресивного середовища буде деполяризатором. У водних розчинах, як правило, окисниками металів є гідроген-йони та розчинений кисень.

Відновлення гідроген-йонів (*воднева деполяризація*) в нейтральному та лужному середовищах ($\text{pH} > 7$) перебігає за реакцією



а у кислому ($\text{pH} < 7$) $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$. (10.5)

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



а у кислому – за реакцією $\text{O}_2 + 4e + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. (10.7)

Рівноваги, пов'язані тільки з обміном електричними зарядами:

Рівноважні потенціали реакцій (10.4), (10.5), (10.6), (10.7) за такими рівняннями:

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + 2,3 \frac{RT}{4F} \lg \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} \right), \quad (10.8)$$

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

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} . \quad (10.9)$$

Метали, електродний потенціал яких менший за рівноважний потенціал водневого електроду в даному середовищі, можуть кородувати з водневою та кисневою деполаризацією одночасно. Якщо ж потенціал металу більший за рівноважний потенціал відновлення гідроген-іонів, але менший за $E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}$, то метал кородує тільки з кисневою деполаризацією. 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. Таким чином, на основі зіставлення потенціалів металу і деполаризатора можна зробити висновок про імовірність корозійного процесу.

Діаграми E -рН (діаграми Пурбе)

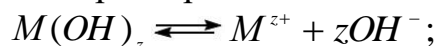
Для оцінки термодинамічної можливості електрохімічної корозії і визначення стійкості металів у водних середовищах доцільно використовувати діаграми стану «метал / вода», що називають діаграмами Пурбе. Діаграми Пурбе відображають залежність потенціалу реакції від рН середовища для електрохімічних систем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

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

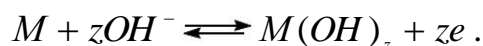


які визначаються лише значенням потенціалу металу і не залежать від рН середовища;

– 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. 10.2).

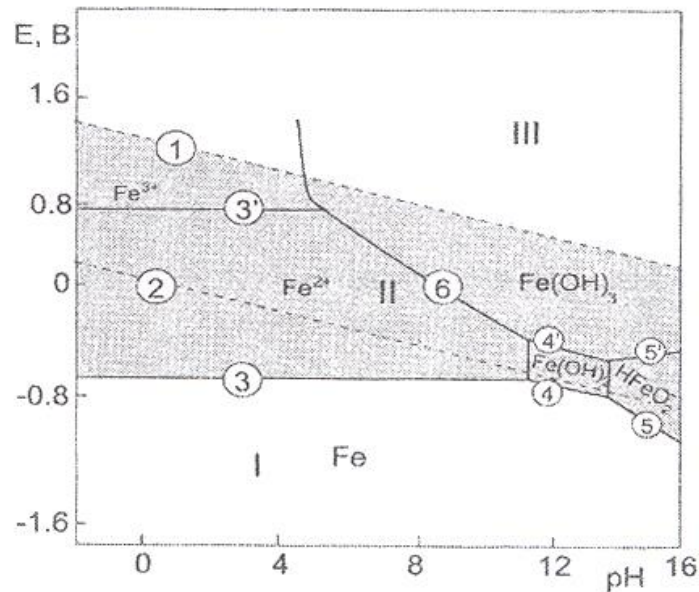


Рисунок 10.2 – Діаграма Пурбе (потенціал – рН) для системи $Fe - H_2O$ ($T = 298\text{ K}$)

Цифри на лініях відповідають таким реакціям:

1. $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$.
2. $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$.
3. $Fe = Fe^{2+} + 2e$.
- 3'. $Fe^{2+} = Fe$.
4. $Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e$.
- 4'. $Fe(OH)_2 + H_2O = Fe(OH)_3 + H^+ + e$.
5. $Fe + 2H_2O = HFeO_2^- + 3H^+ + 2e$.
- 5'. $HFeO_2^- + H_2O = Fe(OH)_3 + e$.
6. $Fe^{2+} + H_2O = Fe(OH)_3 + e$.

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

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

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

III – імовірно активне розчинення або корозія заліза з водневою і кисневою або тільки з кисневою деполаризацією. При цьому характер продуктів корозії залежатиме від рН середовища і значення потенціалу. Наприклад, при корозії з водневою деполаризацією 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.

Потрібно 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 умов перебігу процесу. Для встановлення швидкості термодинамічно можливого процесу необхідна інформація про механізм і кінетику супржених (анодної та катодної) реакцій корозійного процесу.

10.4 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, тобто анодними, а на ділянках з більш позитивним потенціалом (катодних) відбувається відновлення окисника (деполяризатора) (рис. 10.3). Теорія, що пояснює таким чином механізм виникнення корозійного процесу, була запропонована швейцарським хіміком де ла Рівом ще у ХІХ 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 йонів металу, середовища та кисню біля поверхні металу), неоднорідність зовнішніх умов (нерівномірність температурного або електричного поля).

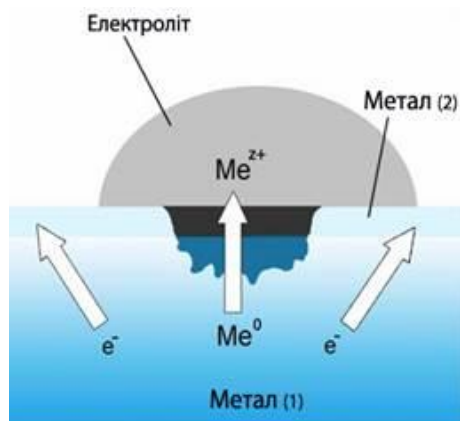


Рисунок 10.3 – Схема процесу електрохімічної корозії

Оскільки анодна і катодна реакції проходять одночасно і є супряженими, то уповільнення однієї з них гальмує іншу, а отже, і корозійний процес загалом. Потрібно зазначити, що розподіл анодних і катодних ділянок на поверхні металу не є сталим і може змінюватись. Наприклад, у процесі корозії можлива взаємодія продуктів окиснення та відновлення між собою, з електролітом, розчиненими в ньому газами й утворенням 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 йонів металу з кристалічних ґраток.

10.5 Захист металів від корозії

Методи захисту металів від корозії. Для запобігання корозії використовується комплекс протикорозійних заходів, який охоплює захист металевої поверхні різними методами. Методи захисту металів від корозії дуже різноманітні. Їх можна поділити на такі групи: методи дії на метал, електрохімічні методи, методи дії на корозійне середовище.

Методи дії на метал. Для поліпшення властивостей металів, у тому числі для забезпечення їхньої корозійної стійкості, до складу сплавів вводять різні речовини, які переводять поверхню сплаву в пасивний стан. Наприклад, корозійну стійкість сталі можна підвищити введенням хрому, нікелю, молібдену, вольфраму. Корозійна стійкість міді зростає при додаванні берилію.

У процесі корозії на поверхні металів утворюються плівки з продуктів корозії, які найчастіше є оксидами цих металів. Якщо плівки пористі, з поганою адгезією до металу, то вони не виявляють захисних властивостей (наприклад, продукт корозії заліза). На таких металах, як Ta, Nb, Al, Ti, Sr, утворюються дуже щільні безпоруваті плівки, які мають захисні властивості та запобігають корозії цих металів. Тому ці термодинамічно нестійкі метали проявляють досить високу корозійну стійкість. Таке явище називають пасивацією металу.

Можна свідомо переводити метали в пасивний стан (пасивація). Речовини, які переводять метал у пасивний стан, називають пасиваторами. До них належать HNO_3 , HNO_2 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, O_2 .

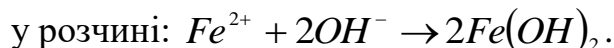
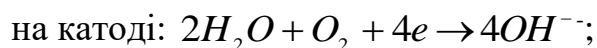
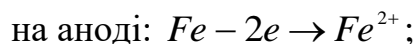
Для захисту металів від корозії використовують також нанесення захисних покриттів. Захисні покриття поділяють на неорганічні (метали і неметали) та органічні.

Усі металеві покриття залежно від співвідношення значень електродних потенціалів основного та покривного металів поділяють на катодні та анодні.

Електродний потенціал катодних покриттів має мати більш позитивне значення, ніж потенціал основного металу. Для заліза такими покриттями можуть бути покриття зі свинцю, нікелю, олова, міді, тобто з металів, які мають меншу активність, ніж залізо. У випадку порушення цілісності такого покриття виникає корозійний елемент, у якому покривний метал є катодом, а основний – анодом. Останній піддається корозійному руйнуванню.

Для прикладу розглянемо корозію заліза з домішками нікелю в лужному середовищі:

$$\varphi^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44V, \varphi^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0.25V;$$

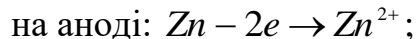


Під впливом кисню повітря окиснення $Fe(OH)_2$ проходить далі за рівнянням реакції:



Електродний потенціал анодного покриття має бути негативнішим, ніж потенціал основного металу. До таких покриттів належать, наприклад, покриття заліза хромом, цинком, тобто більш активним металом, ніж залізо. В утвореному при порушенні покриття корозійному елементі покривний метал – анод, а основний – катод. Наприклад, у випадку оцинкованого заліза в кислому середовищі:

$$\varphi^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44V, \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76V,$$



Катодні покриття захищають метали тільки механічно. У разі утворення тріщин або пор у покритті вони прискорюють руйнування основного металу. Анодні покриття захищають метали не тільки механічно, а й електрохімічно, тобто при порушенні покриття кородує метал покриття, а основний метал зберігає свою цілісність доти, доки металеве покриття практично цілком розчиниться.

До неорганічних покриттів належать також оксидні і фосфатні плівки, кислотостійкі та бетонні покриття.

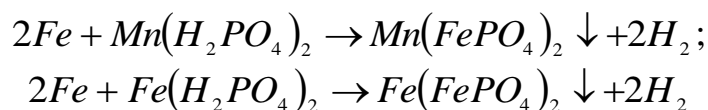
Оксидні плівки нарощують на металах, схильних до пасивації, наприклад, на алюмінію, цинку, титані. Для цього використовують хімічний та електрохімічний методи одержання плівок.

Хімічний метод полягає в обробці металу розчином, який містить аніони – окисники. Наприклад: NO_3^- , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$.

Електрохімічний метод передбачає одержання оксидних плівок на металі, який використовується як анод електрохімічної ванни у відповідних електролітах.

Фосфатні покриття використовують, головним чином, для захисту сталі. Деталі обробляють гарячим розчином гідрофосфатів марганцю (II), цинку,

заліза (II), внаслідок чого на поверхні виробу утворюється захисна плівка з важкорозчинних фосфатів відповідних металів. Наприклад:



Фосфатування, поряд з гарячим цинкуванням, використовують для захисту від корозії закладних деталей у великопанельному будівництві.

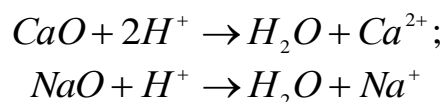
До органічних покриттів належать лакофарбові покриття, покриття з полімерних смол та інші.

Електрохімічні методи. Для захисту металевих конструкцій (обшивка кораблів, трубопроводи, кабелі) від морської і ґрунтової корозії до них приєднуються протектори – більш активні метали (тобто метали з більш негативним значенням стандартного електродного потенціалу). Це так звані протекторні захисти. При такому способі захисту два метали утворюють електрохімічне коло і метал основного устаткування захищається за рахунок процесу окиснення (розчинення) протектора. Наприклад, вироби із заліза та його сплавів можна захищати протекторами з цинку або магнію.

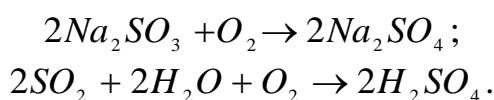
Іншим видом електрохімічного захисту є катодний захист. Металеву поверхню, яку захищають, з'єднують з негативним полюсом джерела постійного струму, тобто вона є катодом. Позитивний полюс приєднують до іншого, допоміжного металу, який вміщують у те саме середовище, що й виріб, який захищають, наприклад у ґрунт. Поверхня основного металу буде захищеною (на ній відновлюватимуться окисники з навколишнього середовища), а допоміжний метал буде окиснюватися. Електрохімічні методи найчастіше використовуються для захисту сталюого устаткування від корозії в морській воді та ґрунті.

Методи дії на корозійне середовище. Обробку корозійного середовища з метою зменшення його агресивності доцільно проводити в обмеженому об'ємі.

Швидкість корозійного процесу залежить від концентрації йонів водню H^+ в кислому середовищі та кисню в нейтральному. Зменшити концентрацію йонів H^+ можна за допомогою вапна CaO або каустичної соди $NaOH$:



Зменшити концентрацію кисню можна за допомогою деаерації, що досягається термічною обробкою рідини гострою парою, продуванням через розчин інертних газів, хімічним знекисненням, що передбачає введення в корозійне середовище відновників (Na_2SO_3, SO_2):



Швидкість корозії може бути зменшена завдяки введенню в корозійне середовище інгібіторів – речовин, введення яких у невеликій кількості в корозійне середовище значно зменшує швидкість корозії. Інгібітори адсорбуються на поверхні металу і тим самим запобігають перебігу корозійних процесів. Деякі інгібітори сприяють видаленню кисню (окисника) з робочого середовища, що також гальмує швидкість корозійного процесу. Наприклад, інгібіторами корозії є неорганічні ($NaNO_2$, $Na_2Cr_2O_7$ – анодні інгібітори) та органічні (уротропін, формальдегід, діетиламін – катодні інгібітори) речовини та різноманітні суміші речовин.

ТЕМА 11 ТВЕРДІСТЬ ВОДИ ТА МЕТОДИ ЇЇ УСУНЕННЯ

Твердість води зумовлюють катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} та катіони деяких важких металів. Оскільки в природних водах переважають іони Ca^{2+} і Mg^{2+} , а інші присутні не завжди і в незначних кількостях, то загальна твердість природних вод може бути охарактеризована сумою концентрацій іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} (ммоль е/л). Один ммоль е/л відповідає вмісту у воді 20,04 мг/л іонів Ca^{2+} або 12,156 мг/л іонів Mg^{2+} .

Твердість природних вод змінюється в широких межах. За величиною загальної твердості природні води поділяються на групи: вода дуже м'яка (менше ніж 1,5 ммоль·е/л), вода м'яка (від 1,5 ммоль·е/л до 3,0 ммоль·е/л), вода середньої твердості (від 3,0 ммоль·е/л до 5,4 ммоль·е/л), вода тверда (від 5,4 ммоль·е/л до 10,7 ммоль·е/л), вода дуже тверда (понад 10,7 ммоль·е/л).

Найбільш м'якими є води атмосферних осадів, твердість яких становить 0,07–0,1 ммоль·екв/л. Найбільша твердість спостерігається в водах світового океану, для яких середнє значення твердості дорівнює 130,5 ммоль·екв/л. Припустима твердість води для господарчо-питного водопостачання становить не більше ніж 7 ммоль·екв/л.

Загальна твердість поділяється на карбонатну і некарбонатну. Перша з них зумовлена присутністю гідрокарбонатів та карбонатів кальцію і магнію ($Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, $CaCO_3$, $MgCO_3$). Оскільки карбонати кальцію та магнію важкорозчинні речовини, то часто під карбонатною твердістю розуміють гідрокарбонатну твердість, зумовлену добре розчинними гідрокарбонатами $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$. Ці солі при нагріванні розкладаються з виділенням оксиду вуглецю (IV) і осаду карбонатів. Таким чином, при кип'ятінні твердість води, спричинена гідрокарбонатами кальцію та магнію, усувається. Тому така твердість називається усувною або тимчасовою.

Сульфати, хлориди, а також кальцієві та магнієві солі інших кислот характеризують некарбонатну або постійну твердість води. Солі, що зумовлюють твердість води, нешкідливі для живих організмів, однак наявність їх у великих кількостях небажана, оскільки вода стає непридатною для господарчо-побутових потреб. Тверда вода не дає піни з милом, оскільки

розчинні натрієві солі жирних кислот, що входять до складу мила, переходять у нерозчинні кальцієві солі цих кислот.

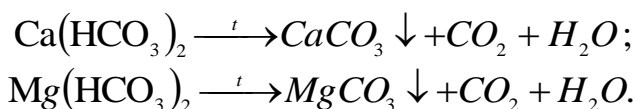
У твердій воді погано розварюються овочі, крупи, м'ясо, скорочується термін служби тканин, утворюються осади у водопровідних трубах тощо.

Тверду воду не можна використовувати у деяких технологічних процесах, наприклад, при фарбуванні. Вода, що містить солі твердості, цілком непридатна для постачання парових котлів через утворення накипу, що призводить до перегріву котла і сприяє його швидкому руйнуванню. Вода з підвищеною тимчасовою твердістю непридатна для охолодження теплообмінної апаратури, оскільки при нагріванні гідрокарбонати кальцію та магнію розкладаються до карбонатів, які осідають на стінках теплообмінника.

Наведені приклади вказують на необхідність видалення з води, що використовується з технічною метою, солей кальцію та магнію. Цей спосіб водопідготовки називають водопом'якшенням.

Зниження концентрації іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} можна досягти термічними, реагентними та іонно-обмінним методами.

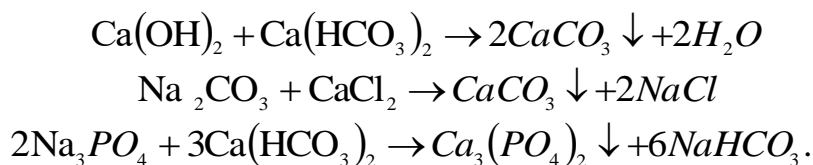
При кип'ятінні води усувається переважно тимчасова твердість через виділення осадів CaCO_3 та MgCO_3 :



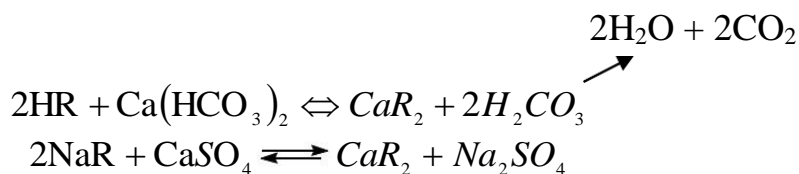
Крім того, частково усувається також сульфатна твердість, оскільки розчинність CaSO_4 зменшується при підвищенні температури.

Такі ж термічні методи, як виморожування та дистиляція дозволяють позбутися не тільки солей твердості, а і взагалі знесолити воду.

Реагентні методи пом'якшення води засновані на переведенні іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} у важкорозчинні сполуки (карбонати, фосфати тощо). З цією метою використовують вапно, соду, фосфати, поліфосфати тощо:



Іонно-обмінний метод пом'якшення води полягає в обміні іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} та інших металів, що містяться у воді, на йони H^+ або Na^+ , що входять до складу йоногенних груп катіонітів:



Оскільки йонний обмін – оборотний процес, то відновити обмінні властивості катіоніту можна, пропускаючи розчини NaCl або HCl через шар катіоніту, який насичений йонами Ca^{2+} , Mg^{2+} або інших металів.

Якщо природну воду пропустити не тільки через Н-катіоніт, а ще й через OH^- -аніоніт, то можна позбутися всіх катіонів металів та аніонів, розчинених у воді, тобто повністю знесолити воду.

ТЕМА 12 НЕОРГАНІЧНІ В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ

12.1 Загальні властивості

Неорганічні в'язучі речовини (Н. В. Р.) – це речовини, які після замішування з водою перетворюються в пластичну в'язку масу, здатну самовільно твердіти з утворенням міцного каменеподібного тіла.

За умовами твердіння та водостійкості продуктів твердіння Н. В. Р. поділяються на повітряні, які після замішування з водою твердіють тільки на повітрі і продукти твердіння яких нестійкі щодо води (гіпсові в'язучі, повітряне вапно), та гідравлічні в'язучі, які після замішування з водою починають твердіти на повітрі і їхнє твердіння продовжується під водою (різні види цементів, гідравлічне вапно). Н. В. Р. характеризуються низкою загальних фізико-хімічних властивостей:

- високим ступенем дисперсності;
- гідрофільністю – здатністю енергійно взаємодіяти з водою;
- здатністю при замішуванні з водою утворювати пластичну в'язку масу;
- здатністю після замішування з водою самовільно твердіти, перетворюючись на міцне каменеподібне тіло.

Високий ступінь дисперсності в'язучого дає змогу при замішуванні водою одержати однорідну масу, яка при твердінні перетворюється на високоякісний будівельний матеріал.

В'язучі речовини при замішуванні з водою утворюють однорідну пластичну масу, що називається в'язучим тістом. Пластичність – це здатність матеріалу під зовнішньою механічною дією змінювати форму без порушення суцільності та зберігати одержану форму після припинення зовнішньої дії.

Пластичність в'язучого тіста, як і ступінь дисперсності в'язучої речовини, суттєво впливає на техніку та економіку виробництва будівельних матеріалів, а також на їхню якість (морозостійкість, міцність, корозійну стійкість тощо). Пластичність в'язучого тіста зумовлена особливими властивостями тонких шарів води на поверхні часточок в'язучих речовин. Властивості води в таких тонких плівках відрізняються від властивостей води в звичайному стані і нагадують її властивості в кристалічному стані. Така зв'язана вода (долі мікрону) може характеризуватися достатньою механічною міцністю і протидіяти тиску в декілька грамів на 1 см^2 .

У міру того як збільшується відстань від твердої поверхні часточки в'язучого, сили притягання молекул води слабшають і за шаром зв'язаної води міститься вода в звичайному стані. Між цими шарами немає чіткої межі. Напівтверді водяні оболонки виконують у в'язучому тісті подвійну функцію – вони є ніби зв'язуючою речовиною і разом з цим змазкою.

Якщо для замішування цементу брати кількість води набагато більшу, ніж потрібно для взаємодії зі складовими цементу, надлишок води, випаровуючись, залишить пори і бетон буде характеризуватися малою міцністю та малою корозійною стійкістю. А тому існує певне співвідношення між масами цементу та води для замішування – так зване водоцементне співвідношення.

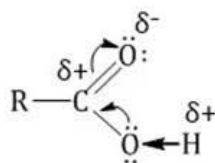
Щоб одержати необхідну пластичність в'язучого тіста при мінімальній кількості води, застосовують спеціальні речовини, так звані пластифікуючі домішки. У залежності від дії ці домішки можна поділити на три групи:

1. Повітровтягуючі домішки. До них належать, головним чином, натрієві солісмоляних кислот, наприклад, абієтат натрію $C_{19}H_{22}COONa$. Ці домішки при перемішуванні бетонної суміші поглинають повітря, утворюючи піну. Повітря, що поглинається, збільшує об'єм в'язучого тіста і підвищує пластичність суміші. Ці домішки особливо ефективні в тих випадках, коли беруть відносно мало цементу і багато заповнювача (піску та щебеню).

2. Домішки гідрофілізуючого типу. Найбільш поширеною домішкою такого типу є сульфітно-спиртова барда, яка містить, в основному, кальцієві солі лігносульфонових кислот – лігносульфонати кальцію загальної формули $[(RSO_3)_2Ca]_n$, де R – лігніногрупа.

Молекули домішок, адсорбуючись на часточках в'язучого, порушують орієнтацію молекул зв'язаної води і полегшують змочування часточок в'язучого «вільною» водою (процес гідрофілізації). При цьому сили зчеплення між часточками в'язучого зменшуються, що полегшує процес перемішування в'язучого тіста. Оскільки домішки такого типу діють власне на в'язучу речовину, то їхня дія особливо ефективна при одержанні тих бетонів, у яких відносно мало заповнювача.

3. Домішки гідрофобізуючого типу. Найбільш поширеними серед них є нафтеніві та синтетичні жирні кислоти та їхні водорозчинні солі, наприклад, стеарат натрію $C_{17}H_{35}COONa$. Молекули таких домішок складаються з довгого неполярного вуглеводневого радикала та полярної функціональної групи:



Такі молекули своїми полярними групами адсорбуються на часточках в'язучого або заповнювача, а вуглеводневі радикали спрямовані назовні. Вони не змочуються водою, між їхніми кінцями існує дуже слабка взаємодія. Це полегшує перемішування бетонної суміші, що дає змогу одержати однорідну пластичну масу.

Останнім часом у вигляді пластифікуючих домішок застосовують суперпластифікатори (С-3, 10-03, С-4, НИЛ-10, КМБ), які на 20% зменшують кількість води для замішування і на клас підвищують міцність бетону. Ці домішки готують на основі меламинаформальдегідних смол, продуктів

конденсації нафталінсульфоїкислоти, формальдегіду та оксикарбонових кислот, модифікованих лігносульфонатами.

Твердіння в'язучих речовин відбувається в результаті хімічних та фізико-хімічних процесів, специфічних для кожного в'язучого. Розглянемо тільки загальну схему механізму гідратаційного твердіння в'язучих речовин.

Гідратаційним називають твердіння, що відбувається в результаті реакцій між в'язучою речовиною та водою.

У процесі твердіння розрізняють два періоди: тужавлення і власне твердіння. Такий поділ має вельми умовний характер, але він зручний в практичному відношенні. Початок тужавлення – це той момент, коли в'язуче тісто втрачає пластичність. Кінець тужавлення – це перетворення в'язучого тіста на тверде тіло, яке ще не характеризується помітною міцністю. Всі операції з перемішування та переробки бетонних сумішей необхідно проводити до початку тужавлення. Далі відбувається власне твердіння, яке супроводжується зростанням міцності матеріалу.

Теорія твердіння в'язучих, розроблена в 1923 році А. А. Байковим, схематично розподіляє весь процес твердіння на три періоди (стадії):

- 1) підготовчий (насичення);
- 2) колоїдації;
- 3) кристалізації.

Ці періоди відбуваються не послідовно, а паралельно, накладаючись один на інший.

12.2 Гіпсові в'язучі речовини

Сировина: природний гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, природний ангідрит $CaSO_4$.

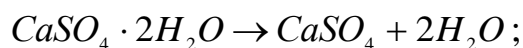
Одержання. Залежно від виду сировини та умов випалу одержують різні види гіпсових в'язучих:

1. Будівельний гіпс $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ одержують випалюванням природного гіпсу в печах або варочних котлах при температурі 120–180 °С:



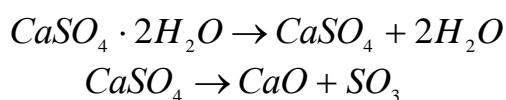
2. Ангідритове в'язуче $CaSO_4$ одержують:

– випалюванням природного гіпсу при температурі 600–800 °С:

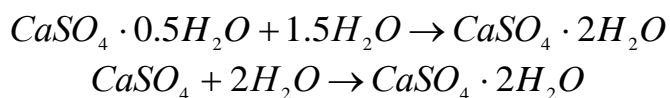


– шляхом подрібнення природного ангідриту $CaSO_4$ до високого ступеня дисперсності.

2. Високовипалювальний або естріх-гіпс $CaSO_4 \cdot (CaO)$ одержують випалюванням природного гіпсу при температурі 900–1100 °С. За таких умов поряд з процесом дегідратації природного гіпсу відбувається часткове розкладання $CaSO_4$:



Тверднення гіпсових в'язучих. При твердінні гіпсових в'язучих відбувається процес гідратації з утворенням природного гіпсу:



Численні дослідження показали, що гідратація та твердіння будівельного гіпсу відбуваються за кристалізаційним механізмом, тобто через розчинення $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

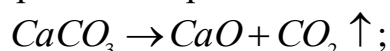
Будівельний гіпс характеризується здатністю швидко тужавіти і твердіти. Щоб сповільнити процес тужавлення при замішуванні у воду додають речовини (тваринний клей, сульфітно-спиртову барду), які адсорбуються на часточках гіпсу і зменшують швидкість його розчинення й тим самим швидкість тужавлення. Ангідритове в'язуче реагує з водою повільно, тому в воду при замішуванні додають домішки деяких солей для прискорення процесу гідратації (наприклад, $NaHSO_4$, Na_2SO_4).

Використання. Гіпсові в'язучі застосовують у виробництві сухої штукатурки, панелей, а також для виготовлення різноманітних архітектурних, вогнезахисних та звукопоглинальних виробів. Естріх-гіпс використовують для виготовлення штучного мармуру, для підготовки під лінолеум.

12.3 Вапняні в'язучі речовини

Сировина. Кальцієво-магнієві карбонатні породи: вапняки (головна складова – мінерал кальцит $CaCO_3$), доломітизовані вапняки (домішки доломіту $MgCO_3$), мергелисті вапняки (до 25 % домішок глини групи монтморилоніту $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$ та каолініту $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$).

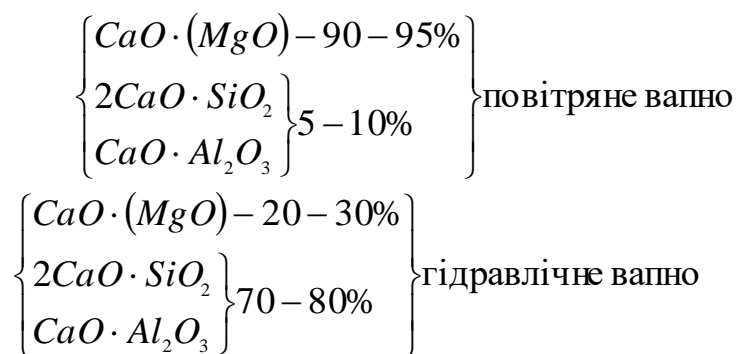
Одержання. Сировину випалюють при температурі 1 000–1 200 °С. За таких умов відбувається процес декарбонізації кальциту та доломіту



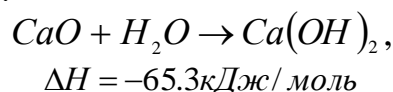
Домішки глини, що містяться в сировині, при цьому дегідратуються з утворенням оксидів Al_2O_3 та SiO_2 .

У процесі випалювання утворюються речовини з розпушеною структурою, завдяки чому вони мають великий запас внутрішньої енергії і відповідно підвищену реакційну здатність. Тому навіть у твердому стані за високих температур відбуваються реакції між основними (CaO), кислотними (SiO_2) та амфотерними (Al_2O_3) оксидами з утворенням низькоосновних силікатів та алюмінатів кальцію ($2CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Al_2O_3$).

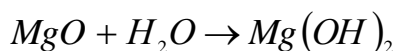
Після випалювання вапно виходить з печі у вигляді грудок. Залежно від кількості глинистих домішок в сировині і відповідно до кількості силікатів та алюмінатів кальцію, що утворюються у вапні, з нього одержують повітряне або гідралічне в'язуче:



З гідралічного вапна будівельний матеріал одержують диспергуванням (подрібненням) у спеціальних млинах. А з повітряного вапна – додаючи до нього воду (процес гашення):



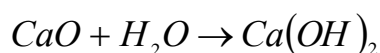
Ця реакція супроводжується значним збільшенням ступеня дисперсності речовини – вона розпушується, збільшується за об'ємом. Тому гашене вапно називають пушівкою. Оксид магнію також гідратується:



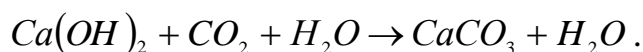
Повітряне вапно – це єдина речовина, яку переводять у високодисперсний стан не шляхом подрібнення, а за допомогою хімічної реакції. $Ca(OH)_2$ – сильна основа. Попадання її на шкіру, а особливо в очі та легені, дуже шкідливе. При роботі з вапном необхідна максимальна герметизація, вентиляція та автоматизація всіх виробничих процесів.

Твердіння вапняних в'язучих. Вапняні в'язучі в чистому вигляді у будівництві застосовуються зрідка. В основному використовують вапняно-піщані суміші. Наявність піску в суміші полегшує доступ вуглекислого газу в товщу в'язучого. При твердінні вапняних в'язучих відбувається низка процесів:

1. Гідратація оксиду кальцію:

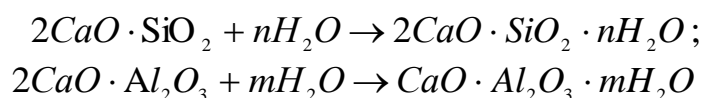


2. Процес карбонізації – взаємодія гідроксиду кальцію з вуглекислим газом, що міститься в повітрі:

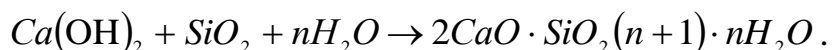


3. Перекристалізація гідроксиду кальцію з утворенням кристалічних зростків, які зміцнюють матеріал.

4. Гідратація низькоосновних силікатів та алюмінатів кальцію:



5. Взаємодія гідроксиду кальцію з піском з утворенням гідросилікатів:



Використання. Вапно в суміші з піском використовують для виготовлення будівельних розчинів. З вапняно-піщаних мас автоклавним методом виготовляють будівельні конструкції та деталі. На основі гідравлічного вапна виготовляють вапняно-шлакові та вапняно-пуцоланові цементи.

12.4 Портландцемент

Сировина: вапняк $CaCO_3$ і глина груп каолініту $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ та монтморилоніту $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$ у ваговому співвідношенні 3:1.

Одержання. Портландцемент одержують у спеціальних циліндричних обертових печах довжиною 185 м, діаметром 5 м, які умовно можна поділити на шість зон з температурами від 500 °С до 1 450 °С. За таких умов відбувається процес декарбонізації вапняків та дегідратації глини з утворенням основного CaO , кислотного SiO_2 та амфотерного Al_2O_3 оксидів. Вони взаємодіють між собою, утворюючи силікати та алюмінати кальцію. Взаємодія починається в твердому стані при температурі 1 450 °С, коли відбувається спікання взаємодіючої маси. В останній зоні печі температура знижується до 1 000–1 200 °С. Утворена дрібнозерниста маса називається клінкером. Розмір зерен складає приблизно 4–20 мм. Після додаткового охолодження клінкер подрібнюють та додають до нього невелику кількість гіпсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ для регулювання швидкості тужавлення. Мінералогічний склад портландцементного клінкеру наведений у таблиці 12.1.

Таблиця 12.1 – Приблизний мінералогічний склад портландцементного клінкеру

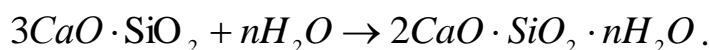
Назва мінералу	Формула	Приблизний вміст, %	Умовні позначення
Трикальцієвий силікат	$3CaO \cdot SiO_2$	40–65	C_3S
Двокальцієвий силікат	$2CaO \cdot SiO_2$	15–40	C_2S
Трикальцієвий алюмінат	$3CaO \cdot Al_2O_3$	5–15	C_3A
Чотирикальцієвий алюмоферит	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	10–20	C_4AF

Оскільки всі мінерали портландцементу утворились за високих температур, вони є безводними сполуками і досить активно взаємодіють з водою.

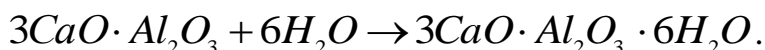
При взаємодії трикальцієвого силікату з водою відбувається процес гідролізу з подальшою гідратацією продуктів гідролізу з утворенням гідроксиду кальцію та двокальцієвого гідросилікату:



Цей процес характеризується великою швидкістю. Гідроксид кальцію швидко утворює насичений розчин і рівновага процесу гідролізу двокальцієвого силікату, що перебуває в одній системі з трикальцієвим силікатом, зміщується у зворотному напрямку. Тому за звичайних умов двокальцієвий силікат практично не гідролізує, а тільки гідратується з утворенням двокальцієвого гідросилікату:



Трикальцієвий алюмінат при взаємодії з водою утворює суміш різних гідроалюмінатів, які з часом перетворюються у найбільш стійкий шестиводневий трикальцієвий алюмінат:



Цей процес характеризується найбільшою швидкістю і, щоб уповільнити процес тужавлення, у систему додають гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, який взаємодіє з трикальцієвим гідроалюмінатом і заважає структуроутворенню у в'язучому. Після того як прореагує увесь гіпс, що міститься в системі, почне виділятися гідроалюмінат кальцію, що зумовлює тужавлення в'язучого.

Чотирікальцієвий алюмоферит гідролітично розкладається з утворенням шестиводневого трикальцієвого алюмінату та гідрофериту кальцію:



Величини теплових ефектів процесу гідратації складових портландцементу та характеристику продуктів твердіння наведено в таблиці 12.2.

Таблиця 12.2 – Характеристики процесів гідратації та продуктів твердіння складових портландцементу

Умовне позначення мінералу	Тепловий ефект гідратації		Міцність продуктів твердіння
	Повної, Дж/г	За три доби, %	
C_3S	502, 7	75 – 80	велика
C_2S	259, 78	10	невелика в перші місяці, зростає протягом декількох років
C_3A	850, 57	80	низька
C_4AF	419	20	середня

З наведених стислих характеристик складових портландцементу можна зробити висновок про вплив їхнього кількісного вмісту на властивості цементу. Так, якщо необхідно одержати швидкотверднучий цемент для виробництва залізобетонних виробів, виготовляють клінкер з підвищеним вмістом C_3S та C_3A . Ці мінерали в сумі повинні складати не менше, ніж 65–70 ваг. %.

При будівництві гідротехнічних споруд, навпаки, вміст цих мінералів повинен бути мінімальним, бо значне тепловиділення (екзотермічний ефект) при твердінні цементу може спричинити виникнення деформацій у бетоні. Цемент широко використовується для одержання бетону та залізобетону. Бетон – це неоднорідний каменеподібний матеріал, що складається з цементного каменю та дрібного (пісок) і крупного (щебінь, гравій) заповнювача.

12.5 Корозія бетону. Методи захисту бетону від корозії

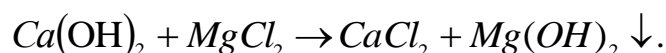
Корозія бетону – це руйнування бетону під дією зовнішнього середовища. Найбільш корозійно нестійким є цементний камінь, а серед складових цементного каменю – кальцій гідроксид $Ca(OH)_2$.

Залежно від механізму процесів, що відбуваються, корозію бетону можна поділити на три види. Розглянемо їх детально.

1. Розкладання речовин цементного каменю водою з наступним розчиненням та вимиванням гідроксиду кальцію, що утворився при цьому, або був наявним у бетоні раніше внаслідок гідролізу трикальцієвого силікату.

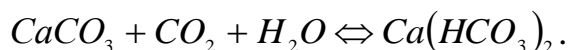
2. Утворення добре розчинних речовин внаслідок взаємодії складових цементного каменю з речовинами навколишнього середовища та вимивання цих речовин водою. Прикладами корозії другого виду можуть бути:

2.1) магнезіальна корозія, яка відбувається внаслідок взаємодії гідроксиду кальцію з солями магнію:

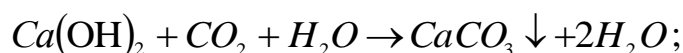


Гідроксид магнію має дуже малу розчинність у воді і випадає в осад у вигляді пухкої водопроникної маси, яка легко вимивається водою;

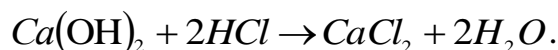
2.2) вуглекислотна корозія, яка відбувається внаслідок взаємодії нерозчинного кальцію карбонату з агресивним діоксидом вуглецю, що міститься у воді, з утворенням добре розчинного кальцію гідрокарбонату:



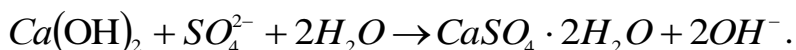
Карбонат кальцію утворюється в бетоні при взаємодії гідроксиду кальцію з діоксидом вуглецю повітря (процес карбонізації):



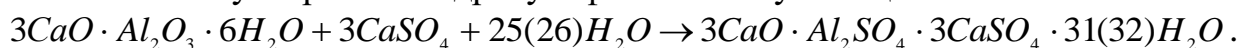
2.3) кислотна корозія, наприклад, взаємодія гідроксиду кальцію з соляною кислотою, внаслідок чого утворюється добре розчинний кальцій хлорид:



3. Утворення в цементному камені сполук, що мають більший об'єм, ніж вихідні речовини. Прикладом може бути сульфатна корозія. Сульфати зустрічаються в більшості природних вод, а також у стічних водах. При взаємодії сульфатів з гідроксидом кальцію цементного каменю утворюється сульфат кальцію:

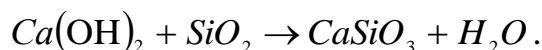


Сульфат кальцію може далі взаємодіяти з шестиводневим трикальцієвим алюмінатом з утворенням гідросульфатоалюмінату кальцію:



Об'єм утвореного продукту приблизно в 3 рази перевищує об'єм вихідної речовини, що викликає появу тріщин та руйнування бетону.

Методи захисту бетону від корозії. Для захисту бетону від корозії необхідно, по-перше, правильно вибрати вид цементу залежно від умов експлуатації бетонної споруди. Наприклад, щоб запобігти сульфатній корозії, треба використовувати сульфатостійкий цемент, який відрізняється від портландцементу зниженим вмістом трикальцієвого алюмінату. При можливій дії на бетонну споруду ґрунтових вод з підвищеним вмістом діоксиду вуглецю використовують пуцолановий цемент, що містить до 30 % аморфного кремнезему SiO_2 (трепел, інфузорна земля). Аморфний кремнезем уже за звичайних умов взаємодіє з $Ca(OH)_2$ з утворенням нерозчинного силікату кальцію



По-друге, треба виготовляти особливо щільний бетон, внаслідок чого зменшується дифузія агресивних речовин в його товщу. Для цього за допомогою пластифікуючих домішок зменшують кількість води при замішуванні цементу. По-третє, використовують покриття, серед яких широко застосовуються облицювальна плитка, бітуми, кремнійорганічні та інші полімери, рідке скло (Na_2SiO_3), яке при висиханні утворює на поверхні полімерну плівку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Загальна хімія : навч. посіб. / В. І. Булавін [та ін.] ; заг. ред. В. І. Булавін ; Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». – 2-ге вид., перероб. та допов. – Харків : НТУ «ХПІ», 2019. – 376 с.
2. Раскола Л. А. Загальна хімія. Теорія та практика : навч. посіб. / Л. А. Раскола, Т. О. Кіосе. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2019. – 212 с.
3. Назарко І. С. Загальна хімія : навч. посіб. для студ. технічн. спец. / І. С. Назарко, О. І. Вічко. – Тернопіль : Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, 2019. – 192 с.
4. Кириченко В. І. Загальна хімія : навч. посіб. / В. І. Кириченко. – Київ : Вища школа, 2005. – 639 с.
5. В'язучі речовини / Р. Ф. Рунова, Л. Й. Дворкін, О. Л. Дворкін, Ю. Л. Носовський. – Київ : Основа, 2012. – 448 с.
6. Ефективні гіпсові матеріали : монографія / Л. Й. Дворкін, О. М. Гавриш, О. В. Безусяк та ін. – Київ : СПД Павленко, 2013. – 240 с.
7. Дворкін Л. Й. Будівельне матеріалознавство : підручник / Л. Й. Дворкін, С. Д. Лаповська. – Рівне : НУВГП, 2016. – 448 с.

Електронне навчальне видання

СКРИПИНЕЦЬ Анна Василівна,
НЕСТЕРЕНКО Сергій Вікторович

ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
денної форми навчання зі спеціальності 133 – Галузеве машинобудування)*

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*

Редактор *М. О. Гаман*

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2024, поз. 98Л

Підп. до друку 16.09.2024 Формат 60 × 84/16.
Ум. друк. арк. 5,3.

Видавець і виготовлювач:
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Черноглазівська (Маршала Бажанова), 17, Харків, 61002.
Електронна адреса: office@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК № 5328 від 11.04.2017.