

## **КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

з дисципліни «Хімія»

для спеціальностей “Автомобільний транспорт”, “Прикладна механіка”,  
“Галузеве машинобудування”, “Енергетичне машинобудування”, “Професійна  
освіта. Транспорт”, “Професійна освіта. Метрологія, стандартизація та  
сертифікація”

**Укладачі:** к.х.н., доцент  
В.В. Даценко

## ЗМІСТ

<b>Тема 1 ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ</b>	
1.1 Хімічні елементи та прості речовини	5
1.2 Основні класи складних неорганічних сполук та їх властивості	5
1.3 Окисно-відновні процеси	9
<b>Тема 2 ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА ХІМІЧНА РІВНОВАГА</b>	
2.1 Швидкість хімічної реакції. Закон дії мас	12
2.2 Каталіз	15
2.3 Хімічна рівновага	18
<b>Тема 3 ТЕОРІЯ ГОРІННЯ</b>	
3.1 Згоряння бензо-повітряних сумішей	21
3.2 Ланцюгові реакції	23
3.3 Межі займання газової суміші	25
<b>Тема 4 ТЕОРІЯ РОЗЧИНІВ</b>	
4.1 Способи вираження концентрації розчинів	27
4.2 Теорія електролітичної дисоціації	29
4.3 Водневий і гідроксильний показники	33
4.4 Гідроліз солей	34
<b>Тема 5 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ</b>	
5.1 Будова металів	38
5.2 Загальна характеристика металів	39
5.3 Фізичні властивості металів	40
5.4 Хімічні властивості металів	41
5.5 Витиснювальний ряд металів	42
5.6 Способи отримання металів	43
<b>Тема 6 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ</b>	
6.1 Утворення подвійного електричного шару в системі метал-розчин	45
6.2 Стандартний водневий електрод	46
6.3 Формула Нернста	47
6.4 Гальванічні елементи. Електрорушійна сила	47
6.5 Концентраційні і термогальванічні елементи	49
<b>Тема 7 ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ</b>	
7.1 Класифікація хімічних джерел струму	51
7.2 Первинні елементи	52
7.3 Акумулятори	55
7.4 Паливні елементи	73
<b>Тема 8 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ</b>	
8.1 Класифікація корозійних процесів	75
8.2 Хімічна корозія	77
8.3 Електрохімічна корозія	79
8.4 Методи захисту металів від корозії	83
<b>Тема 9 ЕЛЕКТРОЛІЗ СОЛЕЙ</b>	
9.1 Послідовність розрядки іонів на електродах	90

9.2 Практичне застосування електролізу	92
9.3 Закони Фарадея	94
<b>Тема 10 ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ</b>	
10.1 Хімічна будова полімерів	96
10.2 Класифікація полімерів	98
10.3 Методи синтезу полімерів	101
10.4 Фізико-хімічні властивості полімерів	109
10.5 Фізичні стани аморфних полімерів. Термомеханічні криві	112
<b>ЛІТЕРАТУРА</b>	117
<b>ДОДАТОК</b>	118

## Тема 1

# ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

1.1 Хімічні елементи та прості речовини.

1.2 Основні класи складних неорганічних сполук та їх властивості

1.3 Окисно-відновні процеси

**1.1 Хімічні елементи та прості речовини.** Відповідно Державному стандарту України ДСТУ 2439–94 "Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення" назви хімічних елементів – це суто наукові терміни, призначені для професійної мови.

Назви більшості елементів походять від латинських назв. Наприклад: Borum – Бор, Natrium – Натрій, Kalium – Калій, Magnium – Магній, Chlorum – Хлор, Phosphorum – Фосфор, Iodum – Йод.

Елементи, що у вигляді простих речовин були відомі давно (залізо, срібло, золото, мідь, пізніше ртуть, азот, вуглець тощо), у кожній мові отримували штучні назви, які не походять від латинських. У той же час вимова символів елементів-металів у західнослов'янських мовах, зокрема, в українській, традиційно відповідала їх латинській назві: Cu – купрум (Cuprum), Ag – аргентум (Argentum), Fe – ферум (Ferrum), Pb – плюмбум (Plumbum), Au – аурум (Aurum) тощо. Тому УНКоХіТерН ухвалила уніфікувати цю практику терміноутворення, поширивши її на назви самих елементів. Замість невдалих термінів, таких як миш'як, кремній, сурма, вісмут, марганець, вживають міжнародні, латинські за походженням назви Арсен (As), Силіцій (Si), Стибій (Sb), Бісмут (Bi), Манган (Mn).

Паралельно можна використовувати і традиційні українські назви для таких елементів як Водень, Азот, Кисень, Сірка, Нікель тощо.

Назви простих речовин пишуть з малої літери. Називаючи прості речовини, можна надавати перевагу традиційним назвам елементів, що їх утворили, наприклад: водень, кисень, залізо, мідь, манган, цинк, вуглець, азот, ртуть тощо.

**1.2 Основні класи складних неорганічних сполук та їх властивості.** Поділ складних речовин на класи ґрунтується на подібності їх хімічних властивостей.

*Оксиди* – складні речовини, які утворенні двома елементами, один із яких Оксиген. Оксиди поділяють на солетворні та несолетворні.

<i>Несолетворні</i>	Наприклад, CO, N <sub>2</sub> O, NO
<i>Солетворні</i>	<u>Основні</u> – це оксиди металів, в яких метали виявляють невелику ступінь окиснення +1, +2. Наприклад, Na <sub>2</sub> O; MgO; CuO
	<u>Амфотерні</u> – це оксиди металів, в яких метали мають ступінь окиснення +3, +4. Наприклад, ZnO; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; SnO <sub>2</sub>
	<u>Кислотні</u> – це оксиди неметалів і металів, ступінь окиснення яких від +5 до +7. Наприклад, SO <sub>2</sub> ; SO <sub>3</sub> ; P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; CrO <sub>3</sub>
<i>Основним оксидом</i> відповідають основи, <i>кислотним</i> – кислоти, <i>амфотерним</i> – і ті і другі.	

У табл. 1.1 наведено властивості солетворних оксидів.

Таблиця 1.1

**Властивості солетворних оксидів**

Характеристики	Оксиди		
	Основні	Кислотні	Амфотерні
Агрегатний стан	Твердий	Твердий, рідкий, газуватий	Твердий
Тип хімічного зв'язку	Іонний	Ковалентний полярний	Іонно-ковалентний
Характер гідроксиду	Основа	Кислота	Виявляє властивості кислоти й основи
Хімічні властивості			
Взаємодія з			
лугами	–	Утворюють солі	Утворюють солі
кислотами	Утворюють солі	–	Утворюють солі
оксидами основними	–	Утворюють солі	Утворюють солі

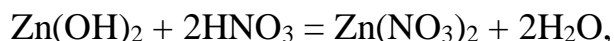
*Основи* (гідроксиди) – це складні речовини, в яких атоми металів з'єднані з одною або декількома гідроксильними групами. Основи є твердими речовинами. За розчинністю у воді вони поділяються на розчинні (луги) і нерозчинні. Лугами є гідроксиди лужних і лужноземельних елементів. Хімічні властивості основ наведено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

**Хімічні властивості основ**

Властивості	Основи	
	Луги	Нерозчинні
Дія на індикатори	Змінюють забарвлення індикаторів	Не діють на індикатори
Дисоціація на іони у водних розчинах	$\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$ $\text{Ba(OH)}_2 = \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	Дуже слабо дисоціюють на іони
Взаємодія з		
кислотами	$\text{NaOH} + 2\text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Mg(NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
амфотерними гідроксидами	$\text{NaOH} + \text{Al(OH)}_3 = \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaOH} + \text{Al(OH)}_3 = \text{Na[Al(OH)}_4] - \text{у водних розчинах}$	–
кислотними оксидами	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	–
амфотерними оксидами	$2\text{NaOH} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	–
середніми солями	$\text{CuCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Cu(OH)}_2 + 2\text{NaCl}$	–
кислими солями	$\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	–
Розклад під час нагрівання	$\text{NaOH}, \text{KOH} - \text{не розкладаються}$ $\text{Ca(OH)}_2, \text{Sr(OH)}_2 - \text{розкладаються}$ $\text{Ba(OH)}_2 = \text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg(OH)}_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$

Амфотерні гідроксиди  $Zn(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$  усі є твердими речовинами, нерозчинними у воді. Тип зв'язку між атомом металічного елемента та гідроксогрупою – ковалентний. Амфотерні гідроксиди виявляють властивості слабких кислот. Під дією кислот амфотерні гідроксиди виявляють основні властивості



а під дією сильних основ (лугів) – кислотні



*Кислоти* – складні речовини, які складаються із атомів водню та кислотного залишку. Кислоти можуть бути твердими ( $H_3PO_4$ ,  $HBO_3$ ) й рідкими ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ). Водні розчини газуватих водневих сполук деяких неметалічних елементів ( $HF$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2S$ ) також є кислотами. Більшість кислот добре розчиняється у воді. У молекулах кислот атоми Гідрогену зв'язані з кислотними залишками ковалентним полярним зв'язком.

Кислоти класифікують

- за оксигеновмісністю: безоксигенові та оксигеновмісні;
- за числом атомів водню, які можуть заміщуватися на метал: одно-, дво-, трьохосновні.

Необхідно знати формули основних кислот, назви і заряди кислотних залишків (аніонів) (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

**Формули та назви неорганічних кислот і їх аніонів**

Формула кислоти	Назва кислоти	Ступінь окиснення центрального елемента	Формула аніона	Назва аніона
$HF$	Фторидна	$F^-$	$F^-$	фторид-
$HCl$	Хлоридна	$Cl^-$	$Cl^-$	хлорид-
$HBr$	Бромидна	$Br^-$	$Br^-$	бромид-
$HI$	Йодидна	$I^-$	$I^-$	йодид-
$H_2S$	Сульфідна	$S^{-2}$	$S^{2-}$	сульфид-
$HNO_3$	Нітратна	$N^{+5}$	$NO_3^-$	нітрат-
$HNO_2$	Нітритна	$N^{+3}$	$NO_2^-$	нітрит-
$H_2SO_4$	Сульфатна	$S^{+6}$	$SO_4^{2-}$	сульфат-
$H_2SO_3$	Сульфитна	$S^{+4}$	$SO_3^{2-}$	сульфіт-
$H_3PO_4$	Фосфатна	$P^{+5}$	$PO_4^{3-}$	фосфат-
$H_3PO_3$	Фосфоріста	$P^{+3}$	$PO_3^{3-}$	фосфіт-
$H_2CO_3$	Карбонова	$C^{+4}$	$CO_3^{2-}$	карбонат-
$H_2SiO_3$	Кремнієва	$Si^{+4}$	$SiO_3^{2-}$	силікат-

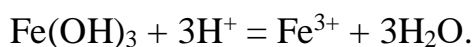
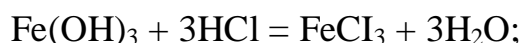
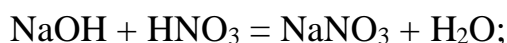
*Хімічні властивості кислот.*

1. Кислоти у водних розчинах дисоціюють на іони – сильні кислоти повністю, слабкі – мало

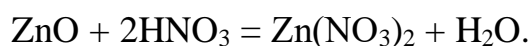
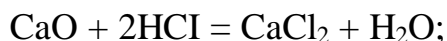


За наявності у розчині іонів  $\text{H}^+$  кислоти змінюють забарвлення індикаторів.

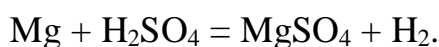
2. Кислоти реагують з основами та амфотерними гідроксидами



3. Кислоти реагують з основними та амфотерними оксидами



4. Кислоти взаємодіють з металами



5. Оксигеновмісні кислоти під час нагрівання розкладаються



*Солі* – складні речовини, утворені атомами металів та кислотними залишками. Солі тверді кристалічні речовини іонної будови, мають різний колір і різну розчинність у воді.

Солі класифікують на

*середні* – це солі, які при дисоціації дають лише катіони металу. Наприклад,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ;

*кислі* – це солі, які при дисоціації дають катіони металу (або  $\text{NH}_4^+$ ), іони водню і аніони кислотного залишку. Наприклад,  $\text{NaHCO}_3$ ;  $\text{KHSO}_4$ ;

*основні* – це солі, які при дисоціації дають катіони металу, гідроксид – іони  $\text{OH}^-$  і аніони кислотного залишку. Наприклад,  $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ ;  $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ ;

*подвійні* – це солі, які при дисоціації дають два катіона та один аніон. Наприклад,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ;

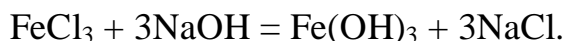
*змішані* – це солі, які утворенні одним катіоном і двома аніонами. Наприклад,  $\text{CaOCl}_2$ ;

*комплексні* – це солі, до складу входять складні катіони або аніони. Наприклад,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ ;  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

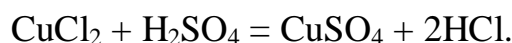
*Хімічні властивості солей.*



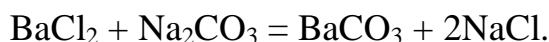
1. Реагують з лугами



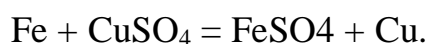
2. Реагують з кислотами



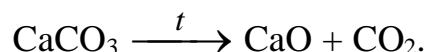
3. Взаємодіють між собою



4. Взаємодіють з металами (пригадайте, з якими саме)



5. Розкладаються під час нагрівання



**1.3 Окисно-відновні процеси.** Реакції, які протікають зі зміною ступеня окиснення атомів, що входять до складу реагуючих речовин, називаються *окисно-відновними* (ОВР).

*Ступінь окиснення* – це умовний заряд атому у сполуці.

Для обчислення ступеня окиснення слід пам'ятати

1. Ступінь окиснення простих речовин завжди дорівнює нулю (приклад,  $\overset{0}{\text{O}}_2, \overset{0}{\text{Cl}}_2, \overset{0}{\text{S}}, \overset{0}{\text{Cu}}$ );

2. Ступінь окиснення Гідрогену у сполуках дорівнює +1 (приклад, ). Крім гідридів металів, де ступінь окиснення Гідрогену дорівнює -1 (приклад,  $\overset{-1}{\text{Na}}\text{H}, \overset{-1}{\text{Ca}}\text{H}_2$ );

3. Ступінь окиснення Оксигену в сполуках дорівнює -2. Крім пероксидів, де ступінь окиснення Оксигену дорівнює -1 (приклад,  $\overset{-1}{\text{H}}_2\text{O}_2, \overset{-1}{\text{Na}}_2\text{O}_2$ ), і оксиген фториду  $\text{OF}_2$ , де ступінь окиснення Оксигену дорівнює +2;

4. Всі метали мають позитивний ступінь окиснення (приклад,  $\overset{+4}{\text{Mn}}, \overset{+2}{\text{Fe}}, \overset{+3}{\text{Al}}$ );

5. Ступінь окиснення лужних металів дорівнює +1, а лужноземельних – +2 (приклад,  $\overset{+1}{\text{Na}}, \overset{+1}{\text{K}}, \overset{+2}{\text{Ca}}, \overset{+2}{\text{Ba}}$ );

6. Алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів, що входять до складу молекули, дорівнює нулю (приклад,  $\overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-2}{\text{O}}$ ).

Якщо знати ступінь окиснення елементів, то можна знайти *заряд іонів*. Сума ступенів окиснення елементів в іоні не дорівнює нулю. Наприклад,  $(\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4)^{2-}$ ,  $(\overset{+5}{\text{N}}\overset{-2}{\text{O}}_3)^{-}$ ,  $(\overset{+4}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}}_3)^{2-}$ ,  $(\overset{+5}{\text{P}}\overset{-2}{\text{O}}_4)^{3-}$  і  $(\overset{-2}{\text{O}}\overset{+1}{\text{H}})^{-}$ .

*Основні положення теорії окисно-відновних реакцій.*

1. *Окиснення* – це процес віддачі електронів атомом, молекулою або іоном (при окисненні ступінь окиснення підвищується). Наприклад,



2. *Відновлення* – це процес приєднання електронів атомом, молекулою або іоном (при відновленні ступінь окиснення знижується). Наприклад,



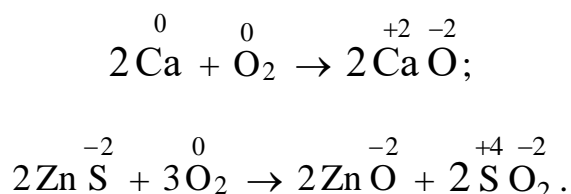
3. Атоми, молекули або іони, які віддають електрони, називаються *відновниками*. Під час реакції вони *окиснюються*. Атоми, молекули або іони, які приєднують електрони, називаються *окисниками*. Під час реакції вони *відновлюються*.

4. Окиснення завжди супроводжується відновленням, і навпаки, відновлення завжди пов'язано з окисненням.

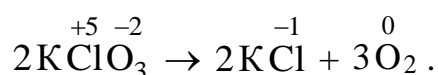
5. Загальне число електронів, що віддає відновник, дорівнює загальному числу електронів, що приєднує окисник.

Розрізняють три типи окисно-відновних реакцій

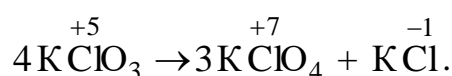
– *міжмолекулярна ОВР* – це ОВР, у якій елементи, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу різних молекул. Наприклад,



– *внутрішньомолекулярна ОВР* – це ОВР, у якій елементи, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу однієї молекули. Приклад,



– *диспропорціювання (самоокиснення-самовідновлення)* – це ОВР, у якій той самий елемент, що входить до складу молекули, виконує функцію окисника і відновника, тобто і підвищує і знижує ступінь окиснення. Наприклад,



При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій застосовують два методи: метод *електронного балансу* й *іонно-електронний метод* (метод *напівреакцій*). Обидва методи засновані на двох принципах

– ОВР підкоряються правилу матеріального балансу (кількість атомів одного елементу в правій і лівій частинах рівняння однаково);

– ОВР підкоряються правилу балансу зарядів (загальне число електронів, що віддає відновник, дорівнює загальному числу електронів, що приєднує окисник).

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій необхідно дотримуватися наступного порядку

– скласти схему реакції з зазначенням вихідних і кінцевих речовин;

– розставити ступені окиснення атомів елементів до и після реакції.

Визначити елементи, які змінюють ступень окиснення;

– скласти електронні рівняння. Порівняти число атомів кожного елементу в лівій і правій частині напівреакцій. Визначити відновник і окисник, процес окиснення та відновлення;

– порівняти сумарне число зарядів в обох частинах кожної напівреакції, для цього додати до лівої і правої частин напівреакції необхідне число електронів;

– знайти коефіцієнти при відновнику і окиснику (основні коефіцієнти) так, щоб число електронів, відданих при окисненні, дорівнювало числу електронів, прийнятих при відновленні;

– скласти рівняння з врахуванням знайдених основних коефіцієнтів;

– розставити коефіцієнти перед елементами, що не змінили ступінь окиснення;

– перевірити правильність написання рівняння, підрахувавши кількість атомів в лівій і правій частинах рівняння (спочатку по Гідрогену, а потім по Оксигену).

## Тема 2 ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА ХІМІЧНА РІВНОВАГА

- 2.1 Швидкість хімічної реакції. Закон дії мас
- 2.2 Каталіз
- 2.3 Хімічна рівновага

**2.1 Швидкість хімічної реакції. Закон дії мас.** Розділ хімії, який вивчає швидкості хімічних реакцій і чинники, які впливають на них, називають хімічною кінетикою. Необхідно розрізнити реакції гомогенні і гетерогенні. *Гомогенні реакції* протікають в системі, що складається з однієї фази (газ, суміш, розчин). *Фаза* – це частина системи, обмежена від інших частин поверхнею розділу, під час переходу через яку властивості міняються стрибком.

*Швидкість гомогенної хімічної реакції* – це кількість речовини, вступаючої в реакцію за одиницю часу в одиниці об'єму. Розглянемо швидкість гомогенної реакції, що протікає по рівнянню:  $A + B = C + D$ . У міру витрачання речовини А швидкість реакції зменшується (рис. 2.1).

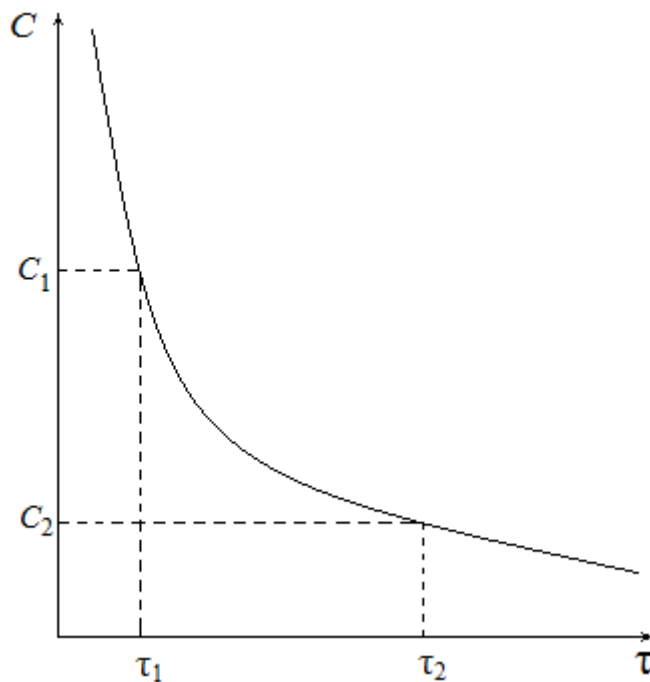


Рис. 2.1. Залежність концентрації реагуючих речовин від часу

Отже, швидкість реакції може бути встановлена лише для певного проміжку часу, тобто

$$\bar{v} = \frac{\Delta v}{V \cdot \Delta \tau}, \quad (2.1)$$

Відношення  $\frac{v}{V} = C$ ,

де  $v$  – кількість речовини, моль;  
 $V$  – об'єм, який займає речовина, л;  
 $C$  – концентрація реагенту, моль/л.  
Тоді співвідношення (1) має вигляд

$$\bar{v} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \text{ моль/л}\cdot\text{с.} \quad (2.2)$$

Знак «мінус» ставиться тому, що різниця ( $C_2 - C_1$ ) має негативне значення, а швидкість реакції може мати лише позитивні значення. Швидкість гомогенної реакції визначається зміною концентрації реагуючих речовин в одиницю часу при незмінному об'ємі системи.

*Гетерогенні реакції* протікають в системі, що складається з декількох фаз, наприклад, насичений розчин з осадом. *Швидкість гетерогенної хімічної реакції* – це кількість речовини, яка вступає в реакцію за одиницю часу на одиниці площі розділу фаз. Якщо реакція йде в гетерогенній системі, то вона може йти лише на поверхні розділу фаз. Тому при збільшенні поверхні реагуючих речовин швидкість реакції зростає. З цієї причини порошки значно швидше окислюються киснем, чим масивні шматки речовини. На швидкість гетерогенної реакції значний вплив надає швидкість усунення продуктів реакції з поверхні твердої речовини, дифузія.

Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин і умов протікання реакції: концентрації ( $C$ ), температури ( $t$ ), присутності каталізаторів, а також від деяких інших причин: радіоактивного опромінення, тиску, міри подрібнення. Розглянемо ці чинники.

*Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин* визначається законом дії мас, відкритим дослідним шляхом в 1867 р. норвезькими ученими К. Гульбергом і П. Вааге. Щоб здійснювалася хімічна взаємодія речовин А і В, їх молекули повинні зіткнутися. Чим більше зіткнень, тим швидше протікає реакція. А число зіткнень тим більше, чим вище концентрація реагуючих речовин. З обширного експериментального матеріалу був сформульований *закон дії мас* (ЗДМ): при постійній температурі швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин в ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів.

Розглянемо запис залежності швидкості хімічної реакції



від концентрацій реагуючих речовин згідно закону дії мас:

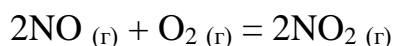
$$v = k [A]^n \cdot [B]^m \quad (2.3)$$

де  $[A]^n, [B]^m$  – концентрації, реагуючих речовин А і В;

$k$  – коефіцієнт пропорційності, званий константою швидкості реакції.

*Константа швидкості реакції*  $k$  залежить від природи реагуючих речовин, температури, наявності каталізатора, але не залежить від концентрацій реагуючих речовин. Константа швидкості реакції дорівнює швидкості реакції

при концентраціях реагуючих речовин рівних 1 моль/л. Наприклад, для гомогенної реакції

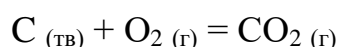


запис кінетичного рівняння наступний:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

Для гетерогенних реакцій в ЗДМ входять тільки концентрації тих речовин, які знаходяться в газовій фазі або в розчині. Концентрації твердих речовин звичайно є постійними величинами і входять в значення константи швидкості  $k$ .

Наприклад, для горіння вугілля



запис закону дії мас має вираз

$$v = k [\text{O}_2].$$

Швидкість реакції залежить від температури. *Залежність швидкості реакції від температури* визначається правилом Якоба Вант-Гоффа і законом Арреніуса. Якоб Вант-Гофф – голландський хімік, перший нобелівський лауреат в області хімії.

*Правило Вант-Гоффа:* при підвищенні температури на кожні 10 °С швидкість реакції збільшується в 2-4 рази. Аналітичний запис правила Вант-Гоффа

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (2.4)$$

де  $v_{t_2}, v_{t_1}$  – швидкості реакції відповідно при початковій і кінцевій температурах;

$\gamma$  – температурний коефіцієнт швидкості реакції, який показує, в скільки разів збільшується швидкість реакції з підвищенням температури реагуючих речовин на 10 °С.

*Приклади вирішення задач.*

1. Температурний коефіцієнт швидкості реакції  $\gamma = 4$ . В скільки разів зросте швидкість реакції при підвищенні температури від 20 до 40 °С?

$$\frac{v_{40^0}}{v_{20^0}} = 4^{\frac{40-20}{10}} = 4^2 = 16 \text{ раз.}$$

2. Визначити значення швидкості реакції при температурі 90 °С, якщо при температурі 110 °С швидкість реакції дорівнює 0,05 моль/л·с,  $\gamma = 2$ .

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad \text{або} \quad v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 0,05 \cdot 2^{-2} = 0,0125 \text{ моль/л}\cdot\text{с.}$$

*Закон Арреніуса* пов'язує константу швидкості реакції  $k$ , температуру  $T$  і енергію активації  $E_a$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.5)$$

де  $A$  – стала, що не залежить від температури;

$e$  – основа натуральних логарифмів;

$R$  – газова стала (8,31 Дж/моль·К);

$T$  – температура (К = 273 + °С).

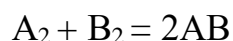
Прологарифмуємо рівняння Арреніуса

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT}, \quad \text{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R} \quad (2.6)$$

Це рівняння показує, що при однаковій температурі  $T$  швидкість реакції  $v$  більше в тих випадках, коли енергія активації менша.

**2.2 Каталіз.** Різка зміна швидкості реакції із зміною температури пояснюється теорією активації. Згідно цієї теорії в хімічну взаємодію вступають лише активні молекули (частки), що володіють енергією, яка достатня для здійснення даної реакції. *Енергія активації* ( $E_a$ , кДж/моль) – це енергія, яку треба надати молекулам (часткам) реагуючих речовин, щоб їх зіткнення могло привести до утворення нової речовини. Ці молекули називаються активними молекулами.

Щоб реагуючі речовини  $A$  і  $B$  утворили продукт реакції  $AB$  при протіканні хімічної реакції



вони повинні здолати енергетичний бар'єр (рис. 2.2). На це витрачається енергія активації  $E_a$ , на величину якої зростає енергія системи. При цьому в ході реакції з часток реагуючих речовин утворюється проміжне нестійке угруповання, зване перехідним станом або активованим комплексом ( $C$ ), подальший розпад якого приводить до утворення кінцевого продукту  $AB$ . Механізм реакції можна представити схемою



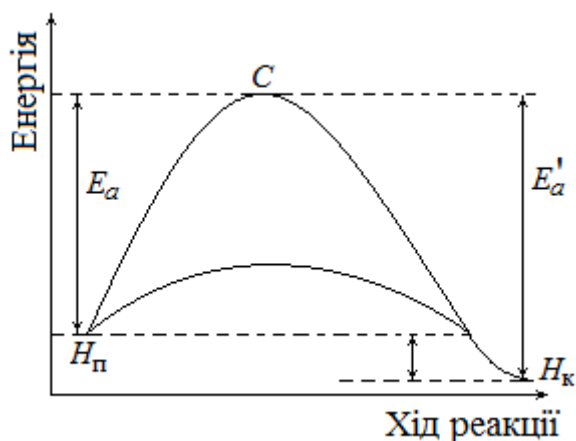


Рис. 2.2. Змінення енергії реагуючої системи:  $H_{\text{п}}$  – енергія початкового стану (вихідні речовини);  $H_{\text{к}}$  – енергія кінцевого стану (продукти реакції);  $E_a$  – енергія активації прямої реакції;  $E_a'$  – енергія активації зворотної реакції;  $\Delta H$  – тепловий ефект реакції

Якщо при розпаді активованого комплексу енергії виділяється більше (у даному випадку – пряма реакція), ніж це необхідно для активації часток, то реакція буде екзотермічною (яка протікає з виділенням тепла). Зворотна реакція (у даному випадку) – ендотермічна реакція, яка протікає з поглинанням тепла. Прикладом ендотермічної реакції служить зворотний процес утворення речовин  $A_2$  і  $B_2$  з  $AB$ . В цьому випадку процес протікає також через утворення активованого комплексу, але енергія активації буде більшою, ніж для прямого процесу

$$E_a' = E_a + \Delta H.$$

Швидкість реакції безпосередньо залежить від енергії активації. Величина енергії активації залежить від природи реагуючих речовин і служить характеристикою кожної реакції. Якщо енергія активації мала, то реакція протікає швидко, якщо ж енергія активації має високе значення, то реакція йтиме повільно. Для зниження енергії активації, тобто для збільшення швидкості реакції використовують каталізатор. Дія каталізатора полягає в утворенні проміжної сполуки і зниженні  $E_a$ .

Каталізом називається зміна швидкості хімічної реакції у присутності речовини – каталізатора. Хімічні реакції, що протікають у присутності каталізатора, називаються каталітичними. Розрізняють позитивний каталіз, коли каталізатор прискорює швидкість реакції, і негативний каталіз, коли каталізатор уповільнює швидкість реакції (часто негативний каталіз називають інгібуванням).

*Каталізатори* – це речовини, які змінюючи швидкість реакції, самі не витрачаються в процесі їх протікання і не входять до складу кінцевих продуктів. Каталізатор не змінює своєї структури, не зміщує хімічну рівновагу, не вимагає додаткових витрат енергії. Каталізатори можуть прискорювати хімічну реакцію, яка є термодинамічно дозволеною. Швидкість реакції



прямопропорційна масі каталізатора. Кількісне дія каталізатора визначається питомою активністю ( $a$ )

$$a = \frac{v_{\text{кат}} - v_{\text{хім}}}{m_{\text{кат}}} \quad (2.7)$$

де  $v_{\text{кат}}$  – швидкість реакції в присутності каталізатора,  
 $v_{\text{хім}}$  – швидкість реакції у відсутність каталізатора,  
 $m_{\text{кат}}$  – маса каталізатора.

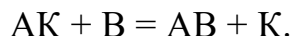
Існують речовини, які можуть змінювати дію каталізатора.

*Промотори* або *активатори* – речовини, що підсилюють дію каталізатора.

*Каталітичні отрути* – речовини, що знижують або повністю пригнічують дію каталізатора.

*Індуктори* – речовини, які можуть витратитися в ході реакції і можуть ініціювати реакції, які самостійно не протікають (термодинамічно заборонені).

Механізм дії каталізаторів пояснюють утворенням проміжних сполук з однією із реагуючих речовин. Так, якщо в повільно протікаючу реакцію  $A + B = AB$  ввести каталізатор  $K$ , то він вступає в хімічну взаємодію з однією з реагуючих речовин, утворюючи нестійку сполуку:  $A + K = AK$ . Реакція протікає швидко, так як енергія активації цієї сполуки мала. Потім проміжна сполука взаємодіє з іншою вихідною речовиною, виділяючи каталізатор  $K$  у вільному стані



Існує два види каталізу

– *гомогенний каталіз*, при якому каталізатор і реагуючі речовини утворюють одну фазу. Каталізаторами є кислоти, солі перехідних металів, луги;  
– *гетерогенний каталіз*, при здійсненні якого каталізатор ( $d$ -метали, їх оксиди) перебуває у вигляді самостійної фази. Найбільш широко поширений гетерогенний каталіз, при якому реакція протікає на поверхні каталізатора. Прикладом гетерогенного каталізу є промисловий синтез аміаку з каталізатором  $Fe$ .

Велику роль каталіз грає у біологічних системах. Більшість хімічних реакцій, що протікають в організмі людини, каталітичні. В цьому випадку каталізатори називаються ферментами. В організмі людини знаходиться близько 30 тис. різних ферментів.

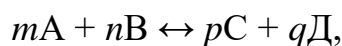
*Інгібітори* (негативні каталізатори) – речовини, які гальмують реакцію. Інгібітори ділять на 2 групи

1. Інгібітори корозії металів. Їх дія заснована на здатності інгібіторів вибірково адсорбуватися на поверхні металів.

2. Інгібітори окиснення, полімеризації та інших процесів. Їх дія зводиться до обриву ланцюгів при ланцюговому механізмі.

**2.3 Хімічна рівновага.** Всі хімічні реакції ділять на оборотні та необоротні. *Оборотні хімічні реакції* протікають одночасно в двох взаємно протилежних напрямках. *Необоротні хімічні реакції* протікають лише в одному напрямі. Більшість реакцій є оборотними, тобто йдуть як в прямому, так і у зворотному напрямі. Оборотні реакції не доходять до кінця і закінчуються встановленням хімічної рівноваги.

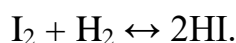
*Хімічна рівновага* – це такий стан системи реагуючих речовин, при якому швидкості прямої і зворотної реакцій рівні між собою



$$v_1 = v_2.$$

У стані рівноваги пряма і зворотна реакції не припиняються. Тому така рівновага називається динамічною, тобто в системі видимих змін не відбувається – концентрації всіх реагуючих речовин: як початкових, так і продуктів реакції, залишаються строго постійними. Концентрації речовин, які встановлюються при хімічній рівновазі, називаються рівноважними. Рівноважні концентрації позначають в квадратних дужках  $[A]$ ,  $[B]$ , а нерівноважні позначають як  $C_A$ ,  $C_B$ .

Хімічна рівновага характеризується константою хімічної рівноваги. Виведемо константу хімічної рівноваги на прикладі реакції синтезу йодистого водню



Відповідно до ЗДМ, швидкість прямої і зворотної реакцій виражаються формулами

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [H_2] [I_2],$$

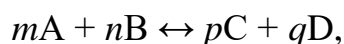
$$v_{\text{зв.}} = k_{\text{зв}} [HI]^2.$$

При рівновазі

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{зв}} \text{ або } k_{\text{пр}} [H_2] [I_2] = k_{\text{зв}} [HI]^2,$$

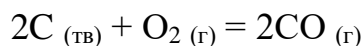
$$K_p = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{зв}}} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}.$$

$K$  – константа хімічної рівноваги дорівнює відношенню констант швидкості прямої і зворотної реакцій. У загальному вигляді для реакції



$$K_p = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{зв}}} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad (2.32)$$

Константа рівноваги показує співвідношення між концентраціями продуктів реакції (чисельник) і вихідних речовин (знаменник), які встановлюються при рівновазі, в ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів. В разі гетерогенних реакцій у вираження константи рівноваги, так само як і у вираження ЗДМ, входять концентрації лише тих речовин, які знаходяться в газовій або рідкій фазі. Наприклад, запис константи рівноваги для гетерогенної реакції



буде наступним

$$K_p = \frac{[CO]^2}{[O_2]}$$

Константа рівноваги залежить від природи реагуючих речовин і від температури, проте, не залежить від присутності каталізатора. Каталізатор в рівній мірі прискорює пряму і зворотну реакції, а константа рівноваги є їх відношенням. Таким чином, каталізатор може лише прискорити настання рівноваги.

На стан хімічної рівноваги надають вплив концентрації реагуючих речовин, температура, тиск. При зміні одного з параметрів рівновага змінюється до тих пір, доки не встановиться нова рівновага. *Зсув хімічної рівноваги* – це перехід реакційної системи з одного рівноважного стану в інший. Принцип Ле Шательє визначає напрям зсуву хімічної рівноваги. *Принцип Ле Шательє*: якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги подіяти ззовні, то в системі відбуватимуться зміни, що послаблюють або знищують цю дію.

*Вплив концентрацій речовин на зсув хімічної рівноваги* залежить від напрямку змінення концентрацій вихідних речовин або продуктів реакції. Якщо при зміні умов збільшується концентрація кінцевих речовин, то говорять про зсув рівноваги вліво. Якщо ж збільшується концентрація вихідних речовин, то рівновага зміщується управо. Пояснимо це на прикладі реакції синтезу аміаку:



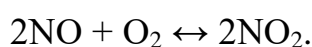
Якщо зовнішня дія виразиться в збільшенні концентрації азоту або водню, то воно сприяє реакції, що викликає зменшення концентрації цих речовин, і отже, рівновага зміститься у бік продукту реакції. Відповідно збільшення концентрації аміаку зміщує рівновагу у бік вихідних речовин.

*Вплив температури на зсув хімічної рівноваги* залежить від значення теплового ефекту реакції. Розрізняють реакції: екзотермічні, які протікають з виділенням теплоти  $+Q$  ( $-\Delta H$ ), і ендотермічні, що протікають з поглинанням теплоти  $-Q$  ( $+\Delta H$ ). При підвищенні температури рівновага зміщується у напрямку ендотермічної реакції, а при зниженні температури – в напрямок екзотермічної реакції. Для реакції синтезу аміаку пряма реакція, як видно з рівняння, протікає з виділенням теплоти, тому підвищення температури суміші

сприяє протіканню реакції з поглинанням теплоти, і рівновага зміститься вліво. Пониження ж температури, викличе зсув рівноваги управо.

*Вплив тиску на зсув хімічної рівноваги залежить від об'ємів газоподібних вихідних речовин та продуктів реакції. Щоб визначити вплив тиску на зсув рівноваги, необхідно порахувати число моль газоподібних речовин в лівій і правій частині рівняння. У приведеному вище прикладі в лівій частині міститься 4 моль (4 об'єми), а в правій – 2 моль (2 об'єми). Оскільки збільшення тиску повинне сприяти процесу, який веде до зменшення об'єму, то в даному випадку рівновага зміститься управо. Зменшення тиску змістить рівновагу вліво. Якщо ж в рівнянні оборотної реакції ( $N_2+O_2\leftrightarrow 2NO$ ) число моль в лівій частині дорівнює числу моль в правій частині, то зміна тиску не викликає зсуву хімічної рівноваги.*

Розглянемо вплив тиску на реакцію



Збільшимо тиск в 2 рази, тобто об'єм зменшиться в 2 рази, а концентрації збільшаться в 2 рази.

До зсуву рівноваги

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [NO]^2 [O_2]; v_{\text{зв}} = k_{\text{зв}} [NO_2]^2.$$

Після зсуву рівноваги

$$v_{\text{пр}}' = k_{\text{пр}}(2[NO])^2 2[O_2] = 8k_{\text{пр}}[NO]^2 [O_2] = 8v_{\text{пр}};$$

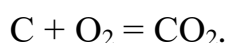
$$v_{\text{зв}}' = k_{\text{зв}}(2[NO_2])^2 = 4k_{\text{зв}}[NO_2]^2 = 4v_{\text{зв}}.$$

Таким чином, в результаті збільшення тиску швидкість прямої реакції збільшується в 8 разів, а зворотної – в 4 рази. Рівновага порушиться: пряма реакція деякий час переважатиме над зворотною. Після того, як швидкості реакцій порівнюються, знов встановиться рівновага, але кількість  $NO_2$  зросте – рівновага зміститься управо.

### Тема 3 ТЕОРІЯ ГОРІННЯ

- 3.1 Згоряння бензо-повітряних сумішей
- 3.2 Ланцюгові реакції
- 3.3 Межі займання газової суміші

**3.1 Згоряння бензо-повітряних сумішей.** Згоряння бензо-повітряних сумішей в двигунах є складним хімічним процесом, що розвивається в умовах швидких змін температур, тиску і концентрацій реагуючих речовин. Для забезпечення найбільш повного згоряння суміші за дуже малий проміжок часу необхідно перевести бензин з рідкого стану в пароподібний і змішати пари з необхідною кількістю повітря, тобто створити горючу суміш. Бензин – паливо, у складі якого переважають два елементи – Карбон і Гідроген. Тому, при згорянні бензину будуть утворюватися, головним чином, оксид карбону (IV) та вода



Для повного згоряння 1 кг палива складу  $\text{C}_n\text{H}_m$  (у масових відсотках) потрібно кисню (кг)

$$L_o = \frac{8\text{H} + \frac{8}{3}\text{C}}{100}. \quad (3.1)$$

На практиці при згорянні палива додається не чистий кисень, а повітря, що містить 23 % кисню

$$L_o = \frac{8\text{H} + \frac{8}{3}\text{C}}{23}, \quad (3.2)$$

де: H, C – вміст Гідрогену та Карбону в паливі, %.

Якщо до складу палива входить деяка кількість кисню (наприклад, при використанні спиртів в якості компонентів товарних палив), то цей кисень бере участь у згорянні і для повного згоряння таких палив потрібна менша кількість повітря

$$L_o = \frac{8\text{H} + \frac{8}{3}\text{C} - \text{O}}{23}, \quad (3.3)$$

де: H, C, O – вміст Гідрогену, Карбону та Оксигену в паливі, %.

Якщо в паливі крім Карбону, Гідрогену і Оксигену міститься Сульфур, то для його повного згорання буде потрібна наступна кількість повітря

$$L_o = \frac{8H + \frac{8}{3}C + S - O}{23}, \quad (3.4)$$

де: H, C, S і O – вміст Гідрогену, Карбону, Сульфуру і Оксигену в паливі, %.

У реальних умовах неможливе повне згорання палива при подачі теоретично необхідної кількості повітря. Тому в двигунах внутрішнього згорання повітря подають дещо більше порівняно з теоретичним. Дійсну кількість повітря при згоранні палива підраховують з урахуванням коефіцієнта надлишку повітря  $\alpha$

$$L = L_o \cdot \alpha. \quad (3.5)$$

Коефіцієнтом надлишку повітря  $\alpha$  називається відношення кількості повітря L, дійсно витраченого на згорання палива, до кількості повітря  $L_o$ , теоретично необхідного для повного згорання палива. Робочу суміш теоретичного складу ( $\alpha = 1$ ) називають нормальною або теоретичною сумішшю. Якщо повітря подається в двигун менше, ніж теоретично необхідно, тобто  $\alpha < 1$ , то суміш називають багатогою. У тому випадку, коли в двигун подається повітря більше необхідної кількості, тобто  $\alpha > 1$ , суміш називають бідною. Значення коефіцієнта надлишку повітря залежить від виду палива, умов спалювання і конструкції двигуна і може складати 0,85...1,5 (для бензинів).

Під терміном «згорання» палива стосовно до автомобільних двигунів розуміють швидку реакцію взаємодії углеводородів і домішок палива з киснем повітря, що супроводжується світінням і виділенням значної кількості тепла. Робоче пальне – це паливо містить крім горючої частини, золю (A) і вологу (B). Елементний склад робочого палива визначається рівнянням

$$C^p + H^p + O^p + N^p + S^p + A^p + B^p = 100 \%, \quad (3.6)$$

де: H, C, O, N, S, A, B – вміст Гідрогену, Карбону, Оксигену, Нітрогену, Сульфуру, золи та вологи в паливі відповідно, %.

Теплоту згорання палива іноді перераховують по горючій масі, яка не містить вологи і золи. Склад горючої маси палива має вираз

$$C^g + H^g + O^g + N^g + S^g = 100 \%. \quad (3.7)$$

У зв'язку з тим, що паливо є суміш складних хімічних сполук, при його згоранні виділяється трохи менше теплоти. Частина її йде на руйнування зв'язків між молекулами. Вода, що утворюється від згорання водню палива, перетворюється в пар, і на цей процес також витрачається певна кількість теплоти. Тому розрізняють *нижчу*  $Q_n$  і *вищу*  $Q_v$  теплоти згорання. Якщо в продуктах згорання палива волога знаходиться у вигляді рідини, то виділяється вища теплота згорання, якщо у вигляді пари – нижча. Вищу питому кількість теплоти згорання визначають за формулою

$$Q_B = 339C + 1256H - 109(O - S) \quad (3.8)$$

Нижчу питому кількість теплоти згорання палива визначають по виразу

$$Q_H = Q_B - 25,12(9H + B) \quad (3.9)$$

або

$$Q_H = 339C + 1030H - 109(O - S) - 25,12B \quad (3.10)$$

де  $Q_B$  – вища питома теплота згорання палива, кДж/кг;  
 $Q_H$  – нижча питома теплота згорання палива, кДж/кг;  
 $C, H, O, S, B$  – вміст в паливі Карбону, Гідрогену, Сульфуру і води, %;  
 $25,12$  – теплота паротворення води, кДж/кг.  
 $25,12 \cdot (9H + B)$  є питомою кількістю теплоти, яка витрачається на перетворення на пару вологи, що виділяється при згоранні палива

**3.2 Ланцюгові реакції.** Реакції горіння зазвичай протікають у вигляді декількох послідовних стадій, які носять назву ланцюгові реакції.

*Ланцюгові реакції* – це сума (ланцюг) елементарних актів взаємодії за участю активних центрів – атомів, іонів, радикалів (радикал – частинка, що містить неспарені електрони), що володіють неспареними електронами і мають високу реакційну активність. За ланцюговим механізмом відбуваються такі важливі хімічні реакції, як горіння, вибухи, реакції полімеризації, ядерні ланцюгові реакції, що протікають в атомних реакторах або при вибуху атомної бомби.

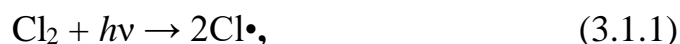
Ланцюгові реакції розподіляють на нерозгалужені та розгалужені ланцюгові реакції.

*Нерозгалужені ланцюгові реакції* – реакції, в яких при кожному акті один активний центр утворює молекулу продукту реакції і один новий активний центр. Нерозгалужені ланцюгові реакції протікають за трьома ступенями: I – ініціація реакції; II – зростання ланцюга; III – обрив ланцюга.

Наприклад, синтез хлороводню HCl визначають реакцією



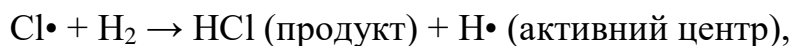
У молекулі  $Cl_2$  за рахунок поглинання кванта світла  $h\nu$  або за рахунок нагрівання відбувається розрив ковалентних зв'язків і утворення вільних радикалів – атомів хлору, тобто відбувається *ініціація реакції* або початок ланцюга (I ступінь нерозгалуженої ланцюгової реакції)



де  $Cl\cdot$  – радикал атому Хору або активний центр реакції.

Кожен з атомів-радикалів Хору взаємодіє з молекулою Водню, утворюючи хлороводень і атом-радикал Водню  $H\cdot$ . Останній у свою чергу реагує з молекулою  $Cl_2$ , утворюючи хлороводень і атом-радикал  $Cl\cdot$  і т. д. Сумарно цей механізм можна позначити схемою

– зростання (розвиток) або продовження ланцюга (II ступінь нерозгалуженої ланцюгової реакції)



– обрив ланцюга настає при з'єднанні (рекомбінації) однакових радикалів. Енергія, яка при цьому виділяється, передається стінкам посудини або домішкам (III ступінь нерозгалуженої ланцюгової реакції)



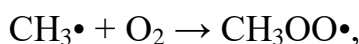
*Розгалужені ланцюгові реакції* – реакції, в ході яких кожен акт дає не один, а два і більше нових активних центра. Розгалужені ланцюгові реакції протікають по чотирьох ступенях: I – ініціація реакції; II – зростання ланцюга; III – розгалуження ланцюга; IV – обрив ланцюга.

Утворення розгалужених ланцюгових реакцій можна прослідкувати на прикладі вуглеводню – метану  $\text{CH}_4$ . Початком ланцюга є активне зіткнення молекул метану і кисню, за результатами якого утворюються два радикали  $\text{CH}_3\cdot$  та  $\text{HO}\cdot$ . Механізм ланцюгових реакцій можна відобразити схемою

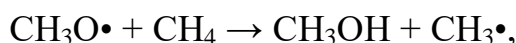
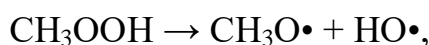
– ініціація (I ступінь розгалуженої ланцюгової реакції)



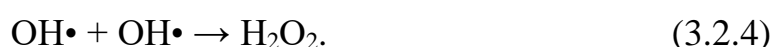
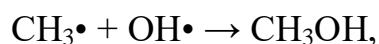
– зростання або продовження ланцюга (II ступінь розгалуженої ланцюгової реакції)



– розгалуження ланцюга (III ступінь розгалуженої ланцюгової реакції)



– обрив ланцюга (IV ступінь розгалуженої ланцюгової реакції)



Таким чином, навіть при згорянні простого вуглеводню – метану йде цілий комплекс різних елементарних реакцій, швидкість протікання яких обумовлює склад продуктів, що утворюються, у кожен даний момент і загальну швидкість протікання процесу в цілому. Реакції, подібні до горіння палива,



протікають дуже швидко, якщо горіння вже почалося. Проте горючі речовини можуть скільки завгодно довго знаходитися у контакті з повітрям і при цьому не спалахувати. У цих випадках швидкість реакції при кімнатній температурі дуже мала. Процес підпалу полягає в підвищенні температури деякої частини пального на стільки, що реакція починає йти швидко. Потім в результаті екзотермічної реакції виділяється достатня кількість теплоти для підвищення температури іншої частини пального до його займання, завдяки чому процес і продовжується.

**3.3 Межі займання газової суміші.** Кількісною характеристикою кінетики ланцюгових реакцій є швидкість реакції, для визначення якої необхідно дати визначення середньої довжини ланцюга.

*Середня довжина ланцюга* ( $\nu$ ) – це середнє число ланок (або циклів), яке доводиться на один первинний радикал, отриманий при зародженні ланцюга. *Ланка ланцюга* – це сукупність реакцій, які починаються з певного радикала і приводить до його регенерації.

У кожній ланці ланцюга витрачається одна молекула початкової речовини, тому, швидкість ланцюгової реакції визначається формулою

$$\omega = \nu \cdot \omega_0, \quad (3.11)$$

де:  $\omega$  – швидкість ланцюгової реакції;  
 $\omega_0$  – швидкість зародження ланцюгів;  
 $\nu$  – середня довжина ланцюга.

Для радикала, який бере участь в нерозгалуженій ланцюговій реакції (2.6), є дві можливості – вступити в реакцію продовження ланцюга (2.6.2) (позначимо як  $\alpha$ ) або реакцію обриву ланцюга (2.6.3) (позначимо як  $\beta$ ). Таким чином, так як для радикала у нерозгалуженій реакції можливі тільки два випадки, то їх сума дорівнює одиниці

$$\alpha + \beta = 1 \quad (3.12)$$

Середня довжина ланцюга  $\nu$  нерозгалуженої реакції визначається формулою

$$\nu = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \quad (3.13)$$

де:  $\nu$  – середня довжина ланцюга;  
 $\alpha$  – вірогідність продовження ланцюга;  
 $\beta$  – вірогідність обриву ланцюга.

При розгалужених ланцюгових реакціях радикал може брати участь у трьох процесах – продовження, розгалуження і обриві. Два останні процеси діють в протилежних напрямках – при обривах число радикалів зменшується, при розгалуженні – збільшується. Тому реакції розгалуження знижують ефективність реакцій обриву.

Для розгалуженої ланцюгової реакції позначимо реакцію (3.2.2), як вірогідність продовження ланцюга –  $\alpha$ , реакцію (3.2.3), як вірогідність розгалуження –  $\beta$ , а реакцію (3.2.4), як вірогідність обриву –  $\delta$ . Тоді довжина ланцюга в розгалужених реакціях визначається за формулою

$$v = \frac{\alpha}{\delta - \beta} \quad (3.14)$$

Швидкість розгалуженої ланцюгової реакції згідно рівняння (3.14) визначається за формулою

$$\omega = v \cdot \omega_0 = \frac{\alpha \cdot \omega_0}{\delta - \beta}. \quad (3.15)$$

Швидкість розгалуженої реакції, згідно формули (3.15), залежить від швидкості обриву і розгалуження ланцюга, тобто швидкість реакції зростає при зменшенні різниці ( $\delta - \beta$ ) і стає нескінченно великою при  $\delta = \beta$ . За таких умов газова суміш займається. Тому, коли вірогідність (імовірність) обриву дорівнює вірогідності (імовірності) розгалуження ланцюгів – це і є умовою межі займання газових сумішей.

Межі займання залежать: від температури, тиску, радіусу реакційної посудини і концентрації початкових речовин. Так, чим більший радіус посудини, тим за нижчою температурою і меншим тиском відбувається займання, оскільки важче відбувається обрив радикалу на стінках посудини.

Займання також залежить від зміни концентрації радикалів і визначається кінетичним рівнянням

$$C = \omega_0 \cdot \tau, \quad (3.16)$$

де:  $C$  – концентрація накопичення речовин;  
 $\tau$  – час, за який відбувається накопичення речовин.

Тобто, зменшення концентрації початкових речовин призводить до зниження швидкості реакції, а потім і до її повного припинення.

Питання про розширення меж стійкого горіння робочої суміші, зокрема про підвищення швидкості згорання, тобто забезпечення горючої суміші надійним займанням, має важливе практичне значення, оскільки дозволяє підвищити економічність бензинового двигуна, відповідно призводить до істотної економії палива.

## Тема 4 ТЕОРІЯ РОЗЧИНІВ

- 4.1 Способи вираження концентрації розчинів
- 4.2 Теорія електролітичної дисоціації
- 4.3 Водневий і гідроксильний показники
- 4.4 Гідроліз солей

**4.1 Способи вираження концентрації розчинів.** *Розчини* – це однофазні системи, що складаються з двох і більш компонентів. Наприклад, розчин сірчаної кислоти складається з розчинника – води (перший компонент) і розчиненої речовини – кислоти (другий компонент) і продуктів їх взаємодії – гідратованих іонів:  $H^+$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ .

У природі і техніці розчини мають велике значення. Рослини засвоюють речовини у вигляді розчинів. Засвоєння їжі пов'язане з переведенням живильних речовин в розчин. Всі природні води є розчинами. Багато хімічних реакцій протікають в розчинах. По агрегатному стану розчини бувають рідкі, тверді і газоподібні. Рідкі розчини – газувата вода: вуглекислий газ розчинений у воді. Газові розчини: повітря – суміш газів: кисню, водню, азоту та ін. Тверді розчини: сплав міді і цинку. Найбільше значення мають рідкі (водні) розчини.

Важливою характеристикою будь-якого розчину є його склад, який виражається концентрацією. *Концентрація розчину* – це вміст розчиненої речовини в певній масовій або об'ємній кількості розчину або розчинника. Для приблизного вираження концентрації розчинів застосовують терміни концентрований і розбавлений розчини. Концентрований розчин містить такі кількості розчиненої речовини, які порівнянні з кількістю розчинника. Розбавлений розчин містить дуже малу кількість розчиненої речовини в порівнянні з кількістю розчинника. Існують різні способи чисельного вираження концентрації розчинів: масова доля розчиненої речовини, мольна частка, молярна, моляльна, нормальна концентрації та інші.

*Масова доля розчиненої речовини* ( $\omega$ ) – це безрозмірна величина, яка дорівнює відношенню маси розчиненої речовини (р.р.) до загальної маси розчину (р-н).  $\omega$  виражають в долях речовини або у відсотках

$$\omega = \frac{m_{\text{р.р.}}}{m_{\text{р-н}}} \cdot 100\%, \quad (4.1)$$

де  $\omega$  – масова доля розчиненої речовини;

$m_{\text{р.р.}}$  – маса розчиненої речовини;

$m_{\text{р-н}}$  – загальна маса розчину.

*Молярна концентрація* ( $C_M$ ) – фізична величина, яка дорівнює відношенню кількості розчиненої речовини (р.р.) до об'єму розчину (р-н).  $C_M$  вимірюється в моль/л

$$C_M = \frac{V_{p.p.}}{V_{p-n}} = \frac{m_{p.p.}}{M \cdot V_{p-n}}, \quad (4.2)$$

де  $C_M$  – молярна концентрація;

$v_{p.p.}$  – кількість речовини, яка міститься у розчині, моль;

$V_{p-n}$  – об'єм розчину, л;

$m_{p.p.}$  – маса розчиненої речовини, г;

$M_{p.p.}$  – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

Розчин, в 1 л якого міститься 1 моль розчиненої речовини, називається молярним.

*Моляльна концентрація* або моляльність ( $m$ ) – фізична величина, яка дорівнює відношенню кількості розчиненої речовини (р.р.) до маси розчинника (р-к), виражається в моль/кг

$$m = \frac{v_{p.p.}}{m_{p-k}}, \quad (4.4)$$

де  $v_{p.p.}$  – кількість розчиненої речовини, моль;

$m_{p-k}$  – маса розчинника, кг.

*Нормальна концентрація* ( $C_N$ ) – це відношення числа еквівалентів розчиненої речовини в розчині до об'єму розчину, виражається в моль/л або н

$$C_N = \frac{v_e}{V_{p-n}} = \frac{m_{p.p.}}{M_e \cdot V_{p-n}}, \quad (4.5)$$

де  $v_e$  – кількість еквівалентів розчиненої речовини, що міститься у розчині, моль;

$V_{p-n}$  – об'єм розчину, л;

$m_{p.p.}$  – маса розчиненої речовини, г;

$M_e$  – еквівалентна маса розчиненої речовини, г/моль.

Розчин, в 1 літрі якого міститься 1 моль еквівалентів речовини, називається нормальним.

*Розрахунок еквівалентів E складних речовин.*

$E_{\text{кислоти}} = M_{\text{кислоти}} / \text{основність кислоти (число } H^+)$ .

Наприклад,  $E_{HCl} = M_{HCl} / 1 = 36,5 / 1 = 36,5$  г/моль.

$E_{\text{основи}} = M_{\text{основи}} / \text{кислотність основи (число } OH^- \text{ груп)}$ .

Наприклад,  $E_{Ca(OH)_2} = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37$  г/моль.

$E_{\text{солі}} = M_{\text{солі}} / \text{число атомів } Me \cdot \text{валентність } Me$ .

$$\text{Наприклад, } E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2 \cdot I} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль,}$$

де  $M$  – молярна маса речовини.

$T_{\text{мтр}} (T)$  – маса речовини (г), яка міститься в 1 мл розчину, виражається в г/мл

$$T = \frac{m}{V}. \quad (4.6)$$

*Закон еквівалентів:* об'єми реагуючих речовин, зворотнопропорційні їх нормальним концентраціям:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \Rightarrow V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2. \quad (4.7)$$

**4.2 Теорія електролітичної дисоціації.** Одні речовини в розчиненому або нерозчиненому стані проводять електричний струм, інші в тих же умовах не проводять. Речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм, називають електролітами (хлоридна кислота HCl, хлорид натрію NaCl, гідроксид натрію NaOH). Речовини, розчини або розплави яких не проводять електричний струм, називають неелектролітами (глюкоза C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, етиловий спирт C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

*Електролітична дисоціація* – це процес розпаду електролітів на іони при розчиненні їх у воді. Зворотний процес – асоціація. Теорія електролітичної дисоціації вперше була сформульована Сванте Арреніусом.

Основні положення цієї теорії

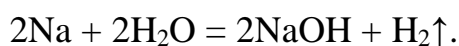
– електроліти при розчиненні у воді в більшій або меншій мірі розпадаються на іони;

– кожен електроліт утворює два типи іонів: катіони (позитивно заряджені частки) та аніони (негативно заряджені частки). В кислот, гідроксидів і солей катіонами є іони водню або металу, аніонами – кислотні залишки або гідроксид-іони. Наприклад, при повній дисоціації сильних кислот та лугів утворюються наступні катіони



– сума зарядів катіонів в розчині дорівнює сумі зарядів аніонів, тому розчин залишається електронейтральним. Властивості іонів відрізняються від властивостей електронейтральних атомів і молекул.

Наприклад, іони натрію (Na<sup>+</sup>) знаходяться у водному розчині, а атоми натрію (Na<sup>0</sup>) реагують з водою, при цьому виділяється водень і утворюється гідроксид натрію



Властивості електролітів різною мірою дисоціювати на іони виражається ступенем дисоціації. *Ступінь дисоціації* ( $\alpha$ ) – це відношення числа молекул електроліту, що розпалися на іони, до загального числа молекул, введених в розчин. Якщо число молекул, що розпалися на іони, позначити буквою  $n$  і загальне число молекул електроліту, введених в розчин, –  $N$ , то ступінь дисоціації електроліту в розчині  $\alpha$  буде дорівнювати

$$\alpha = \frac{n}{N}. \quad (4.8)$$

По ступеню дисоціації електроліти підрозділяють на сильні, середні і слабкі. Ступінь дисоціації зростає залежно від розбавлення розчину і збільшення температури. Якщо ступінь дисоціації більше 30 % ( $\alpha > 0,3$ ) – це сильний електроліт; 3 %  $< \alpha < 30$  % ( $0,03 < \alpha < 0,3$ ) – електроліт середньої сили;  $\alpha < 3$  % ( $\alpha < 0,03$ ) – слабкий електроліт. Електроліти середньої сили і слабкі об'єднують в одну групу – «слабкі електроліти», вони характеризуються ступінчастою дисоціацією.

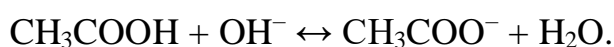
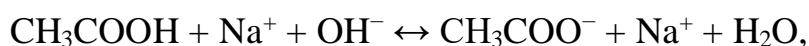
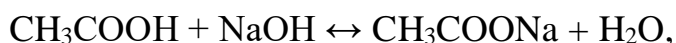
*Сильні електроліти:* майже всі солі; нітратна кислота  $\text{HNO}_3$ , сульфатна кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , хлоридна кислота  $\text{HCl}$ , бромідна кислота  $\text{HBr}$ , йодидна кислота  $\text{HI}$  (найсильніша кислота); гідроксиди літію  $\text{LiOH}$ , натрію  $\text{NaOH}$ , калію  $\text{KOH}$ , барію  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  і кальцію  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Сильні електроліти при розчиненні у воді практично повністю дисоціюють на іони, в рівняннях пишуться у вигляді іонів.

*Слабкі електроліти:* фторидна кислота  $\text{HF}$ , ціанідна кислота  $\text{HCN}$ , сульфідна кислота  $\text{H}_2\text{S}$ , карбонатна кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , силікатна кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , ортофосфатна кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , боратна кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , всі органічні кислоти (наприклад, форміатна  $\text{HCOOH}$  і ацетатна  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кислоти); гідроксид амонію  $\text{NH}_4\text{OH}$  та інші гідроксиди. Слабкі електроліти при розчиненні у воді дисоціюють на іони лише частково. У рівняннях пишуться у вигляді молекул.

Чинники, що збільшують ступінь дисоціації

- підвищення температури (охладження уповільнює дисоціацію);
- розбавлення розчину;
- відсутність однойменного іона.

*Написання іонно-молекулярних рівнянь* спирається на правило: сильні електроліти пишуться в вигляді іонів, слабкі електроліти – у вигляді молекул. Наприклад, запишемо в іонно-молекулярному вигляді реакцію нейтралізації ацетатної кислоти натрій гідроксидом



Ще однією кількісною характеристикою дисоціації є константа дисоціації. *Константа дисоціації* – це константа рівноваги, яка відповідає дисоціації слабого електроліту. Вона характеризує здатність електроліту дисоціювати на іони. Сильні електроліти при розчиненні у воді практично

повністю дисоціюють на іони, тоді як слабкі – дисоціюють частково. Тому для слабких електролітів процес дисоціації є оборотним процесом, до якого застосовний ЗДМ. Наприклад, застосуємо ЗДМ до дисоціації слабого електроліту ацетатної кислоти:



$$K_{\text{д(1)}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$



$$K_{\text{д(2)}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$



$$K_{\text{д(зг)}} = K_{\text{д(1)}} \cdot K_{\text{д(2)}} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$

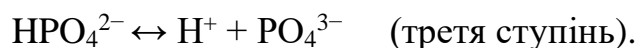
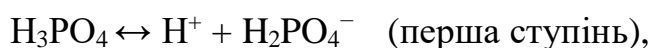
Чим вища  $K_{\text{д}}$  (константа дисоціації), тим сильніше електроліт, тим краще він дисоціює.  $K_{\text{д}}$  залежить від природи електроліту, природи розчинника, температури, але не залежить від концентрації електроліту.

*Кислоти* з точки зору теорії електролітичної дисоціації – це електроліти, які при дисоціації утворюють катіони водню. Наприклад, дисоціація сильної хлоридної кислоти:



Як видно, кислоти у воді дисоціюють на іони водню – катіони та кислотні залишки – аніони. Основність кислот визначається числом іонів водню, які утворюються при дисоціації однієї її молекули. Так HCl, HNO<sub>3</sub> – одноосновні кислоти; H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – двоосновні кислоти; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> – трьохосновні кислоти.

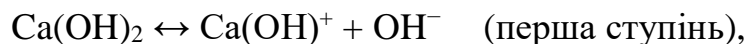
Двох- и багато основні кислоти дисоціюють ступінчасто. Наприклад,



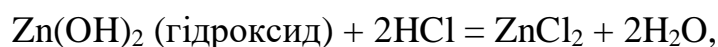
*Гідроксиди (основи)* – це електроліти, які при дисоціації утворюють як аніони лише гідроксид-іони. Наприклад, дисоціація сильного гідроксиду натрію:



Гідроксиди у воді дисоціюють на іони метала і гідроксид-іони. Кислотність гідроксидів визначається числом гідроксильних груп в його молекулі. Наприклад,  $\text{NH}_4\text{OH}$  – однокислотний гідроксид,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – двохкислотний гідроксид і т.д. Двох- та багатокислотні гідроксиди дисоціюють ступінчасто. Наприклад,



*Амфотерні гідроксиди* – це гідроксиди, які в визначених умовах можуть проявляти властивості кислот. До амфотерних гідроксидів відносять  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Приведемо приклади прояви різних властивостей амфотерними гідроксидами



*Солі* – це електроліти, які при дисоціації утворюють катіони металів і аніони кислотних залишків. Запишемо рівняння дисоціації середньої солі:

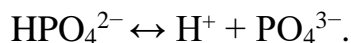
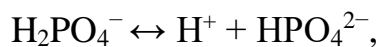


В залежності від складу розрізняють наступні типи солей: середні, кислі, основні, двійні і комплексні.

Кислі солі ( $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ) як сильні електроліти дисоціюють наступним чином

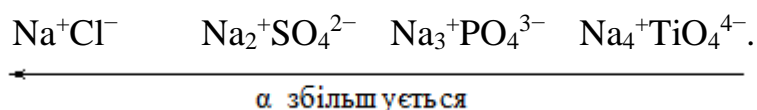


Аніони кислих солей підлягають подальшій дисоціації як слабкі електроліти



Таким чином, кислі солі дисоціюють ступінчасто: спочатку відщеплюються іони метала, потім іони водню.

Сила солей збільшується при зменшенні заряду іонів





**4.3 Водневий і гідроксильний показники.** Вода як слабкий електроліт у незначному ступені дисоціює на іони  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$



Іони  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  знаходяться у рівновазі з недисоційованими молекулами води  $\text{H}_2\text{O}$ . Константа дисоціації цієї реакції має вид:

$$K_d = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] \text{ або}$$

$$K_d [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

Як видно з рівняння дисоціації води рівноважні концентрації іонів  $[\text{H}^+]$  і  $[\text{OH}^-]$  однакові. Експериментально встановлено, що в 1 л води при кімнатній температурі (22 °С) при дисоціації утворюється  $10^{-7}$  моль/л іонів  $\text{H}^+$  і  $10^{-7}$  моль/л іонів  $\text{OH}^-$ .

*Іонний добуток води* ( $K_w$ ) – це добуток концентрацій іонів водню і гідроксид-іонів у воді. Чисельне значення його при 22 °С рівне  $10^{-14}$ :

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}. \quad (4.9)$$

Це рівняння пов'язує концентрації іонів водню і гідроксид-іонів. Якщо прологарифмувати обидві частини цього рівняння

$$-\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = 14,$$

враховуючи, що  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$  та  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$  можна записати

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (4.10)$$

Кислотність і лужність розчину можна виразити через концентрацію або іонів водню, або гідроксид-іонів. На практиці кислотність виражають через концентрацію іонів  $\text{H}^+$ . Для нейтрального розчину  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  моль/л, для кислого  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л, для лужного  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л.

Щоб уникнути незручностей, концентрацію водневих іонів прийнято виражати через водневий показник, який позначають  $\text{pH}$ . *Водневий показник* ( $\text{pH}$ ) – це десятковий логарифм концентрації іонів водню, узятий із зворотним знаком:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ або } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}, \quad (4.11)$$

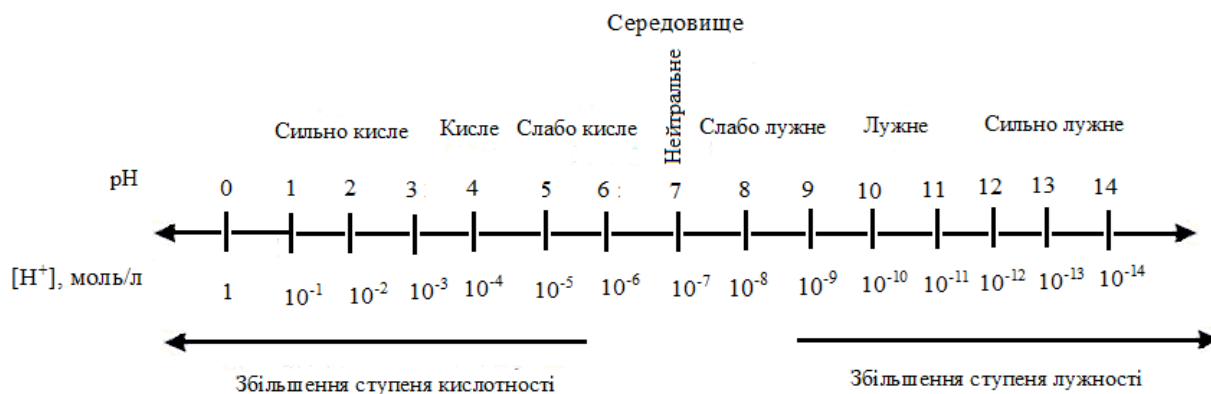
де  $[\text{H}^+]$  – концентрація іонів водню, моль/л.

Тому, при  $\text{pH} = 7$  – середовище нейтральне; при  $\text{pH} < 7$  – середовище кисле; при  $\text{pH} > 7$  – середовище лужне:

Концентрацію гідроксид-іонів також виражають за показником ступеня їх концентрації  $\text{pOH}$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \text{ або } [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}, \quad (4.12)$$

де  $[\text{OH}^-]$  – концентрація іонів гідроксильної групи, моль/л.



Приклад розрахунку показників кислотності. Визначити [OH<sup>-</sup>], рН і рОН, якщо концентрація іонів водню [H<sup>+</sup>]=10<sup>-9</sup> моль/л.

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg 10^{-9} = 9 - \text{середовище лужне.}$$

$$\text{pOH} = 14 - 9 = 5.$$

Практично рН розчинів найчастіше визначають за індикаторами. Індикаторний метод ґрунтується на тому, що різні індикатори змінюють своє забарвлення за різних значень рН: метилоранж за рН = 4,4, лакмус – за рН = 7, фенолфталеїн – за рН = 9. Є індикатори, здатні змінювати своє забарвлення у разі послідовної зміни рН.

Для багатьох процесів величина рН має велике значення. Кров людини та тварин має постійне значення водневого показника. Рослини можуть нормально рости лише при значеннях рН ґрунтового розчину, що лежить у визначеному інтервалі, який характерний для даного виду рослин. Властивості природних вод, а саме їх корозійна активність сильно залежить від їх рН.

**4.4 Гідроліз солей.** Ще одним процесом, який виникає при розчиненні речовин, є гідроліз. Розчини солей мають лужну, кислу або нейтральну реакцію, хоча в своєму складі солі не містять ні іонів водню, ні гідроксид іонів. Пояснення цьому факту слід шукати у взаємодії солей з водою. *Гідроліз солей* – це взаємодія іонів солі з водою, що приводить до утворення слабого електроліту. Будь-яку сіль можна представити, як продукт взаємодії гідроксиду і кислоти в реакції нейтралізації. Солі можуть бути утворені

I група – утворені сильною кислотою і сильним гідроксидом (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl);

II група – утворені сильною кислотою і слабким гідроксидом (NH<sub>4</sub>Cl, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>);

III група – утворені слабкою кислотою і сильним гідроксидом (CH<sub>3</sub>COONa, K<sub>2</sub>S);

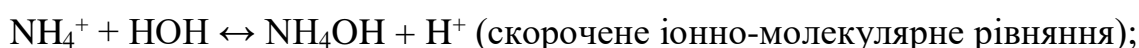
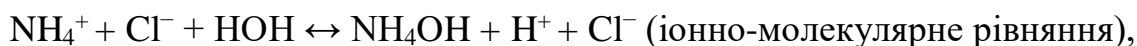
IV група – утворені слабкою кислотою і слабким гідроксидом (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S).

Розглянемо випадки гідролізу солей різних груп.

1. *Солі першої групи* гідролізу не підлягають,  $\text{pH} \approx 7$ .

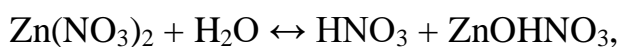
2. *Солі другої групи* мають кислу реакцію при гідролізі,  $\text{pH} < 7$ . У гідролізі приймає участь катіон солі. Наприклад,

а) гідроліз солі  $\text{NH}_4\text{Cl}$



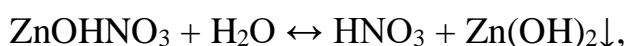
б) гідроліз солі  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

1 ступінь:



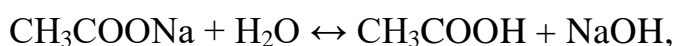
Якщо зв'язувати іони  $\text{H}^+$ , то гідроліз проходить по другому ступеню.

2 ступінь:



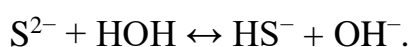
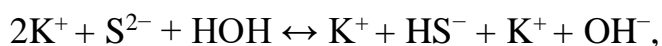
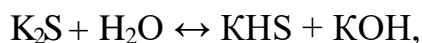
3. *Солі третьої групи* мають лужну реакцію,  $\text{pH} > 7$ . У гідролізі приймає участь аніон солі. Наприклад,

а) гідроліз солі  $\text{CH}_3\text{COONa}$



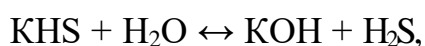
б) гідроліз солі  $\text{K}_2\text{S}$ .

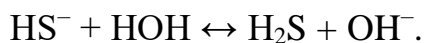
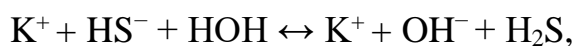
1 ступінь:



Якщо зв'язувати іони  $\text{OH}^-$ , то гідроліз проходить по другому ступеню.

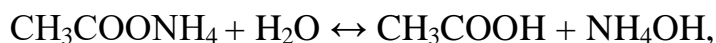
2 ступінь:



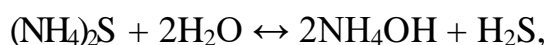


4. *Солі четвертої групи* мають реакцію близьку до нейтральної,  $\text{pH} \approx 7$ . Гідроліз проходить по катіону та аніону до кінця. Наприклад:

а) Гідроліз солі  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .



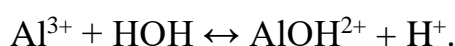
б) Гідроліз солі  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .



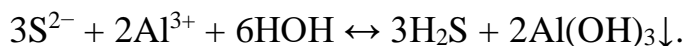
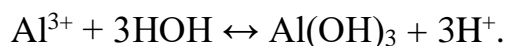
Утворюються два слабкі електроліти. Немає накопичення іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ . Гідролізу ніщо не заважає йти до кінця.  $\text{pH}$  визначається порівнянням ступенів дисоціації кислоти і основи.  $\alpha_{\text{NH}_4\text{OH}} > \alpha_{\text{H}_2\text{S}}$ , тому  $\text{pH} > 7$ .

Гідроліз посилюється при розбавленні і підвищенні температури.

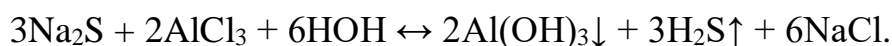
*Сумісний гідроліз солей* протікає при зливанні декількох розчинів. Наприклад,  $\text{Na}_2\text{S}$  (сіль III групи) і  $\text{AlCl}_3$  (сіль II групи). Звичайна обмінна реакція з утворенням  $\text{Al}_2\text{S}_3$  не протікає, оскільки у водному розчині кожна сіль піддається гідролізу, і гідроліз солей посилюється один одним. Гідроліз йде до кінця, в одну стадію:



Іони водню і гідроксид-іони об'єднуються в молекулу води, тому і йде посилення гідролізу кожної солі

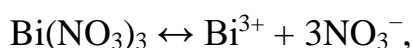


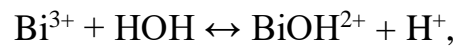
У молекулярному вигляді



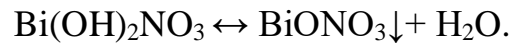
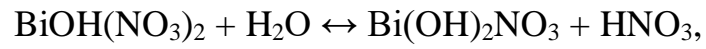
Продукти гідролізу виходять зі сфери реакції.

*Особливості гідролізу солей Bi, Sb, Ge і Sn* полягають у тому, що гідроліз солей не протікає до кінця з утворенням на другому ступеню гідролізу нерозчинних оксосолей





Підсилюємо гідроліз розведенням



Тобто сіль Бісмуту гідролізується лише по першій ступені, а по другому – утворюється нерозчинний осад оксонітрату Бісмуту.

## Тема 5 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

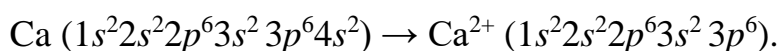
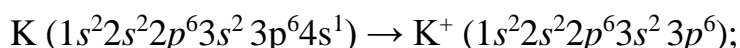
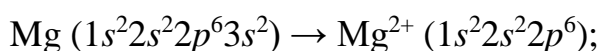
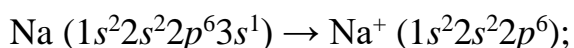
- 5.1 Будова металів
- 5.2 Загальна характеристика металів
- 5.3 Фізичні властивості металів
- 5.4 Хімічні властивості металів
- 5.5 Витиснювальний ряд металів
- 5.6 Способи отримання металів

**5.1 Будова металів.** Хімічні властивості металів знаходяться у безпосередній залежності від їх будови. Тому спочатку розглянемо будову металів, їх фізичні властивості, а потім зупинимося на їх хімічних властивостях.

У періодичній системі метали розташовані на початку кожного періоду і число металів в періоді зростає з збільшенням номеру періоду. У великих періодах всі побічні підгрупи складаються з металів. Метали побічних підгруп 1-7 груп об'єднують по першому елементу в підгрупи Купруму (Cu, Ag, Au), Цинку (Zn, Cd, Hg) і т.д. У 7 групі метали об'єднують у сімейство Феруму (Fe, Co, Ni) і в сімейство платинових металів (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Фізико-хімічні властивості металів визначаються їх положенням у періодичній системі. Розглядаючи будову атомів метали можна розділити на дві групи: неперехідні – Na, K, Mg, Ca, перехідні – Zn, Mn, Fe, Co, Cu, Mo.

Для неперехідних металів (*s*-елементів) характерні постійні величини їх ступенів окиснення і утворення іонів з завершеною електронною конфігурацією. Наприклад, електронні формули атомів та іонів металів

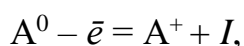


Атоми лужних металів (натрію і калію) дуже легко віддають свої електрони і перетворюються в однозарядні катіони. Всі енергетичні рівні повністю заповнені електронами, тому лужні метали проявляють єдину ступінь окиснення +1. Ці елементи здатні утворювати сполуки з іонним зв'язком, а здатність утворювати сполуки з ковалентним зв'язком виражена слабо. Основна різниця між іонами натрію і калію полягає в розмірах іонів (у іона калію він більше) і в значеннях чисел їх гідратації. Ця різниця проявляється в поведінці іонів натрію і калію у розчинах: наприклад, при взаємодії калію з водою виділяється водень та запалюється, а натрій витісняє водень без займання.

Магній і Кальцій на зовнішньому енергетичному рівні мають по два валентних електрони, які вони здатні легко віддавати, тому у всіх своїх

сполуках Кальцій і Магній заряджені позитивно і мають ступінь окиснення +2. Іони Кальцію і Магнію здатні утворювати стійкі ковалентні зв'язки за донорно-акцепторним механізмом з атомами Нітрогену і Оксигену з утворенням координаційних сполук.

При порівнянні металів, що займають те чи інше положення в періодичній таблиці, за міру їх хімічної активності – відновної здатності, приймається величина енергії іонізації вільних атомів. *Енергія іонізації (I)* – це кількість енергії, що необхідна для відриву електрона від збудженого атома



де  $A^0$  – атом елемента.

Чим менше енергія іонізації, тим легше атом віддає електрон. Таким чином, найнижчу енергію іонізації мають лужні метали, а найвищу – Нітроген, Оксиген, галогени та інертні газ.

Дійсно при переході, наприклад, зверху вниз по головній підгрупі 1 групи (лужні метали) енергія іонізації атомів зменшується, що пов'язано зі збільшенням їх радіусів (тобто великим видаленням зовнішніх електронів від ядра). Тому атоми калію проявляють велику хімічну активність – володіють більш сильними відновними властивостями, чим атоми натрію, а атоми Натрію – більшу активність, ніж атоми Літію.

Атоми більшості металів на зовнішньому енергетичному рівні мають від 1 до 3 електронів. Елементи металів утворюють прості речовини – метали. У звичайних умовах це кристалічні речовини (виняток, ртуть). В атомах металів знаходиться надлишок орбіталей і нестача електронів. Так валентний  $3s$ -електрон Натрію може займати одну з дев'яти вільних орбіталей:  $3s$  (одна),  $3p$  (три) і  $3d$  (п'ять). Під час зближення атомів в результаті утворення кристалічної решітки валентні орбіталі сусідніх атомів перекриваються, в результаті чого електрон вільно переміщується з однієї орбіталі на іншу, утворюючи зв'язок між усіма атомами кристала металу. Такий зв'язок називається металевим зв'язком. Металевий зв'язок характерний для всіх металів. Електрони в металевому зв'язку переміщаються по всьому об'єму кристала і належать всім його атомам. Тому кристали з металевими зв'язками володіють магнітними властивостями, високими тепло- і електропровідністю, пластичністю, тобто вони змінюють форму під час удару, мають металевий блиск.

**5.2 Загальна характеристика металів.** Близько 80 % всіх елементів становлять метали. *Метали* – це речовини, що володіють в звичайних умовах високими електро- і теплопровідністю, пластичністю, металевим блиском і іншими властивостями. Всі ці властивості обумовлені наявністю великої кількості узагальнених електронів ( $10^{22}$ - $10^{23}$  електронів в  $1 \text{ см}^3$  металу).

За технічними властивостями метали поділяють на класифікаційні групи:

а) по щільності ( $\rho$ ) – легкі і важкі

$\rho > 5 \text{ г/см}^3$  – важкі ( $\rho_{Os} = 22 \text{ г/см}^3$ );

$\rho < 5 \text{ г/см}^3$  – легкі ( $\rho_{Li} = 0,53 \text{ г/см}^3$ ).

б) по температурі плавлення – легкоплавкі і тугоплавкі

- $t_{\text{пл}} < 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$  – легкоплавкі (Mg, Ca, Al, лужні метали);
- $t_{\text{пл}} > 1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  – тугоплавкі (W – найбільш тугоплавкі метал з  $t_{\text{пл}} = 3380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).
- в) чорні та кольорові метали
- залізо та його сплави – чорні;
- мідь і її сплави – кольорові.
- г) благородні метали (не окислюються – Au, Ag, Pt);
- неблагородні метали.
- д) рідкісні метали.

Найбільш поширеним металом є Al, в земній корі його вміст становить 8,45 % за масою. Наступними за поширеністю є Fe (4,4 %), Ca (3,3 %), Na (2,6 %), K (2,5 %), Mg (2,1 %), Ti (0,61 %).

**5.3 Фізичні властивості металів.** *Електро- та теплопровідність металів* обумовлені наявністю вільних електронів. Електричний струм у металах це спрямований рух електронів, і так як у всіх металах є вільні загальні електрони, то всі метали володіють достатньо високими провідними властивостями. Тому і теплопровідність більшості металів досить висока. Найбільш тепло-і електропровідні метали підгрупи Купруму (Cu, Ag, Au), а також Алюміній. Це пояснюється високою концентрацією загальних електронів в цих металах і відносно слабким зв'язком електронів з ґратами металу.

*Пластичність* – це здатність металів деформуватися без руйнування кристалічної решітки. Пластичність зводиться до зрушення атомно-іонних шарів в решітці металу відносно один одного. Оскільки шари зв'язані між собою не спрямованими зв'язками, а узагальненими електронами, при зсуві шарів металевий зв'язок не рветься і кристал не руйнується. Пластичність металу використовується при прокаті (отримують металеві листи), куванні металів (ударами молота змінюють форму металу), волочінні (одержання дроту), пресуванні, штампуванні і т.д. Найбільшою пластичністю володіє золото, з 1 г золота можна витягнути дріт довжиною 3 км.

*Щільність металів* визначається атомною масою і розмірами атома. Чим більша атомна маса і менше радіус, тим щільніше метал. Так як атомна маса зростає в періодичній системі елементів у групах зверху вниз, а радіуси атомів металів зменшуються по ряду у великих періодах, найбільш щільними є метали побічних підгруп I і VII груп. Дійсно, до найбільш важких металів відносяться платина, осмій, а до найбільш легких – літій, калій, натрій. Метали, мають відносну щільність по воді не вище 5, об'єднуються під загальною назвою легких металів. Магній, алюміній, титан застосовуються в авіабудуванні.

*Тугоплавкість.* Всі метали, за винятком ртуті, є твердими при кімнатній температурі. Ртуть плавиться при температурі –  $39 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , і це її властивість використовується в техніці для вимірювання температури. Найбільш тугоплавким металом є вольфрам, він використовується при виготовленні ниток розжарювання електричних ламп.

*Твердість металів* визначають вдавленням в поверхню металу алмазного конуса, тому що алмаз – найтвердіший матеріал в природі. За глибиною лунки та сили вдавлення розраховують відносну твердість металу в порівнянні з



алмазом. Найбільш твердим металом є хром, а калій і натрій можна різати ножем.

*Колір* металів сріблясто-білий або сірий, що пояснюється хорошим відбиттям видимого світла поверхнею металу. Деякі метали пофарбовані: мідь червоного кольору, золото жовтого.

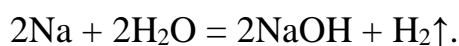
*Сплави* – це об'єднання металів один з одним. Метали мають здатність з'єднуватися між собою в інтерметалеві сполуки, розчинятися один в одному, або просто змішуватися в рідкому стані.

**5.4 Хімічні властивості металів.** Хімічні властивості металів визначаються їх здатністю до віддачі електронів, і проявою яскраво виражених відновних властивостей – це головна загальна хімічна властивість всіх металів. Метали як відновники вступають в реакцію з різними окисниками – неметалами, кислотами, солями менш активних металів. За високих температур метали взаємодіють з воднем, киснем, галогенами, азотом, сіркою, фосфором, вугіллям і кремнієм. Наприклад,



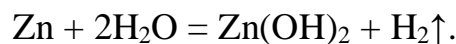
За хімічною активністю всі метали поділяють на дуже активні (лужні і лужноземельні метали), метали середньої активності (Zn, Al, Sn, Cr, Pb – амфотерні метали) і малоактивні метали (Au, Pt і платинові метали). Хімічна активність металів в підгрупах зростає згори вниз і в рядах періодичної системи елементів – зменшується зліва направо.

Активні метали (Na, K, Ca, Li, Be) взаємодіють з водою, яка виступає в ролі окисника

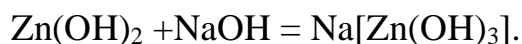


Метали середньої активності (амфотерні метали) взаємодіють з лугами. Цей процес можна розділити на дві стадії

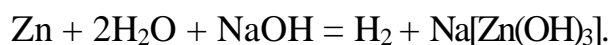
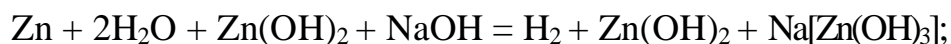
1. Взаємодія металу з водою з утворенням гідроксиду



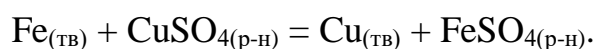
2. Взаємодія гідроксиду з утворенням комплексної солі



Сумарне рівняння:



**5.5 Витіснювальний ряд металів.** Спочатку для кількісного порівняння хімічної активності різних металів використовували реакцію витіснення одного металу з розчину його солі іншим металом. Так, якщо в розчин солі двовалентного Купруму помістити залізну пластинку, то вона покриється шаром міді, тобто відбудеться витіснення міді з її розчину залізом



Ця реакція відноситься до окисно-відновних процесів, так як атом Феруму віддав 2 електрони іону  $\text{Cu}^{2+}$  і перетворився в іон  $\text{Fe}^{2+}$ . Отже, Ферум в цьому процесі є відновником і більш активним металом, ніж Купрум. Якщо опустити мідну пластинку в розчин меркурій сульфату, то вона покриється шаром металевої ртуті. Тому, в цьому процесі вже Купрум є відновником і більш активним металом, ніж Меркурій.

Процеси витіснення металів з їхніх солей іншими металами і воднем були вивчені в 1865 році відомим російським ученим Н. Н. Бекетовим. Розташовуючи метали, а також водень по їх здатності витіснити один одного з розчинів солей, М.М. Бекетов склав ряд, який він назвав витіснювальний ряд металів (*електрохімічний ряд напруг*)

Li...Rb...K...Ba...Sr...Ca...Na...Al...Mn...Zn...Cr...Fe...Cd...Co...Ni...Sn...Pb  
...H...Sb...Bi...Cu...Hg...Ag...Pd...Pt...Au...

Даний ряд є важливим при вивченні електрохімічних властивостей металів. З електрохімічного ряду напруг металів можна зробити наступні висновки

– кожен метал витісняє з розчинів солей інші метали, що стоять правіше його в ряду.

– метали, розташовані лівіше водню, витісняють водень з розчинів кислот.

– метали, розташовані правіше водню, не реагують з розчинами кислот з витісненням водню.

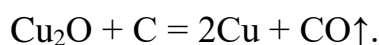
Основні закономірності взаємодії металів з розчинами кислот різних концентрацій наведено в таблиці 5.1.

Взаємодія металів с кислотами

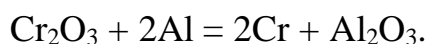
Метал	HCl і H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (розведена)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (концентрована)	HNO <sub>3</sub>		
			Дуже розведена	Розведена	Концентрована
K Ca Na Mg Al	}	}	}	}	}
Mn Zn Fe Cr Co Ni Sn Pb					
----- H <sup>-</sup> ----- Cu Ag Hg ----- Pt Au	}	}	}	}	}

**5.6 Способи отримання металів. I. Пірометалургія** – отримання металів при високих температурах. У пірометалургії існують два напрямки: карботермія і металотермія.

*Карботермія* – спосіб отримання металів з руд відновленням їх вугіллям С або СО

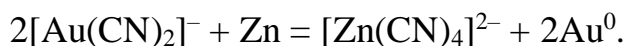


*Металотермія* – спосіб отримання металів, коли в якості відновника використовують активні метали: Са, Al, Na. Одним з промислових способів отримання металів, який належить до металотермії, є алюмотермія, коли в якості відновника використовують Al



Існує також спосіб відновлення оксидів металів воднем.

II. *Гідрометалургія* – вилучення металів з руд у вигляді їх сполук водними розчинами реагентів з наступним виділенням металу з розчину. Наприклад, золото отримують при звичайній температурі, в якості реагентів використовують розчини кислот або лугів. Відновником найчастіше є цинк



III. *Електрометалургія* – отримання металу з користуванням електроенергії (електроліз). Електрометалургія ділиться на два види: гідроелектрометалургія і піроелектрометалургія.

– *гідроелектрометалургія*, за допомогою якої отримують малоактивні метали: Zn, Cu, Cd;

– *піроелектрометалургія*, за допомогою якої отримують лужні метали, лужноземельні метали та алюміній з розплавів їх солей, а також Mg, Na, Li, Be, Ca та сплави активних металів.

## Тема 6 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

- 6.1 Утворення подвійного електричного шару в системі метал-розчин
- 6.2 Стандартний водневий електрод
- 6.3 Формула Нернста
- 6.4 Гальванічні елементи. Електрорушійна сила
- 6.5 Концентраційні і термогальванічні елементи

### **6.1 Утворення подвійного електричного шару в системі метал – розчин.** В електрохімії виділяють два напрями

– отримання електричного струму за рахунок хімічної реакції (гальванічні елементи);

– протікання хімічних процесів під дією електричного струму (електроліз).

Якщо пластинку металу опустити в чисту воду (метал, занурений в розчин, називається електродом), то на межі «метал – вода» виникає стрибок потенціалу, і пластинка отримує електричний заряд. Стрибок потенціалу в даному випадку виникає тому, що розташовані на поверхні пластинки іони металу відчують тяжіння з боку прилеглих до них полярних молекул води. Внаслідок цього вони відриваються від інших іонів і переходять в розчин, залишаючи на електроді відповідну кількість електронів, які надають їй негативний заряд. Іони металу, що перейшли в розчин відчують електростатичне тяжіння з боку протилежно зарядженої пластинки. Тому розташовуються в шарі води, безпосередньо прилеглому до пластинки. Перехід іонів в розчин припиняється, коли заряд пластинки виявиться достатнім, щоб подолати прагнення іонів даного металу перейти в розчин. Позитивні іони будуть знаходитися в розчині, а електрони в самій пластинці. Внаслідок цього шар розчину, що прилягає до електрода зарядиться позитивно, а сам електрод – негативно і між ними встановиться динамічна рівновага з утворенням подвійного електричного шару (ПЕШ), що полягає в тому, що швидкість розчинення іонів дорівнює швидкості зворотного процесу – виділення їх на поверхні металу (рис. 6.1).

Ця рівновага, стан якої визначається природою металу і розчинника, обумовлює певний стрибок потенціалу між металом і розчином. Стрибок потенціалу на межі метал – розчин називають електродним потенціалом ( $E$ ), який вимірюється в вольтах. *Електродний потенціал* – це різниця потенціалів між негативно зарядженим електродом і позитивно зарядженим шаром, прилеглим до цього електрода.

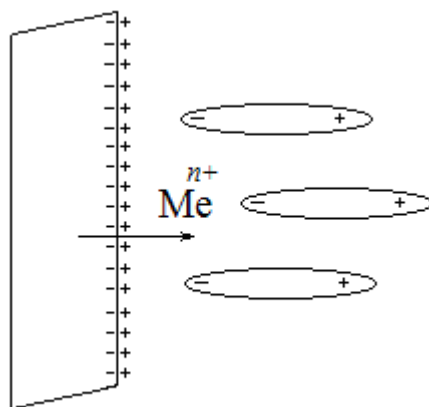
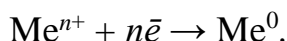


Рис. 6.1. Утворення ПЕШ

У ряді напруг металів наведено стандартні електродні потенціали металів. *Стандартний електродний потенціал* – це потенціал металу, зануреного в розчин власної солі з концентрацією розчину 1 моль/л і виміряний у порівнянні з водневим електродом, потенціал якого прийнятий рівним 0 В.

Абсолютно виміряти стрибок потенціалу в ПЕШ не можна, тому кожен прилад має опір набагато більшу в порівнянні з опором в ПЕШ. Таким чином в ряді напруг металів наведено стандартні електродні потенціали, що відповідають загальній реакції



У цей ряд завжди поміщають водень, щоб бачити які метали здатні витіснити водень з водних розчинів кислот (стоять у ряді напруг вище водню). Чим далі метал розташований в ряду напруг, тим сильнішим окисником є його іони. І, навпаки, чим ближче метал до початку ряду, тим сильніші відновні властивості проявляє метал. Взаємне витіснення металів з розчинів їх солей відбувається лише в разі металів, розташованих після Магнію, тобто це не відноситься до лужних металів.

**6.2 Стандартний водневий електрод.** Всі стандартні електродні потенціали наведені за водневою шкалою, тобто виміряні в порівнянні з водневим електродом. Як же влаштований водневий електрод (рис. 6.2)?

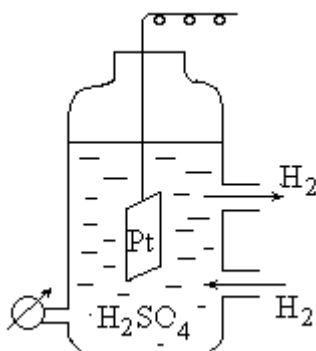
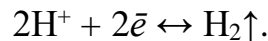


Рис. 5.2. Пристрій водневого електрода

Платинова пластинка електролітично покрита шаром губчастої платини і занурена в розчин кислоти, через яку пропускається водень. Водень добре розчиняється в платині, і поверхню електрода розглядають як водневу. На платиновому електроді протікає електродна реакція



Практично при вимірюваннях потенціалів в якості електродів порівняння користуються не водневими, а іншими більш зручними в обігу електродами. Наприклад, використовують каломельний або хлоросрібний електроди. Потенціали цих електродів відтворюються з високою точністю.

**6.3 Формула Нернста.** Електродний потенціал залежить від наступних факторів

- природи речовин – учасників електродного процесу;
- концентрації цих речовин;
- температури системи.

Ця залежність виражається формулою Нернста

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg C, \quad (6.1)$$

де  $E$  – електродний потенціал, В;

$E^0$  – стандартний електродний потенціал, В;

$R$  – універсальна газова стала,  $R = 8,31$  Дж/моль·К;

$T$  – температура, К;

$F$  – стала Фарадея,  $F = 96500$  Кл/моль;

$C$  – молярна концентрація, моль/л.

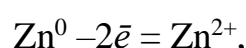
Скористаємося цією формулою для розрахунку потенціалу мідного електрода, зануреного в розчин власної солі з концентрацією  $10^{-2}$  моль/л

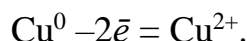
$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-2} = 0,34 + 0,029 \cdot (-2) = 0,282 \text{ В.}$$

**6.4 Гальванічні елементи. Електрорушійна сила.** *Гальванічні елементи* – це пристрої для перетворення хімічної енергії в електричну є різновидами хімічних джерел струму.

Розглянемо пристрій найпростішого мідно-цинкового гальванічного елемента. Дія будь-якого гальванічного елемента ґрунтується на протіканні в ньому окисно-відновної реакції. У найпростішому випадку гальванічний елемент складається з пластин двох металів: міді та цинку, занурених у розчини власних солей:  $\text{CuSO}_4$  і  $\text{ZnSO}_4$ . Для попередження зливання розчини розділені пористою аніонітовою мембраною (рис. 6.3).

При розімкненому ланцюзі на кожному металі протікають реакції





Якщо замкнути ланцюг, то цинк як активніший метал, почне окислюватися, а іони міді – відновлюватися

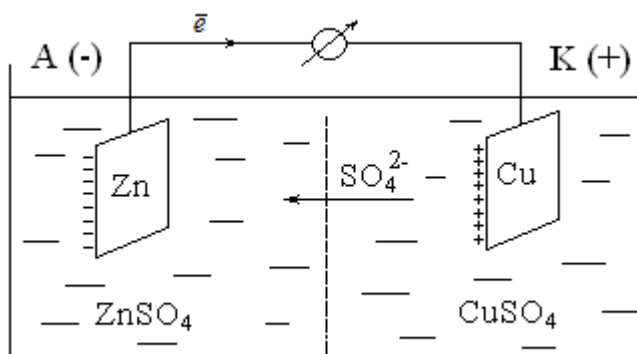
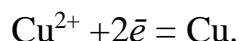
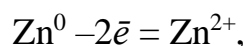
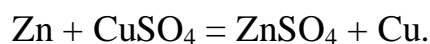
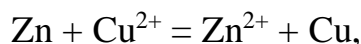


Рис. 6.3. Гальванічний елемент Даніеля-Якобі

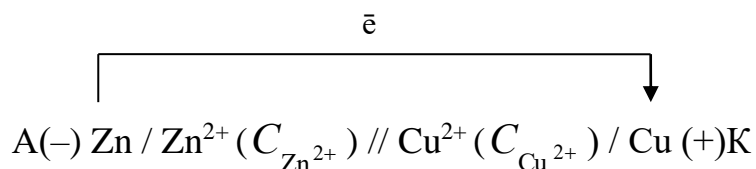


Загальне електрохімічне рівняння



Електрод, на якому протікає окиснення (цинк), називається анодом. На ньому створюється надлишок негативних зарядів, він заряджений негативно А(-). Електрод, на якому протікає відновлення (мідь), називається катодом, він заряджений позитивно К(+).

Схема гальванічного елемента



Перенесення  $\text{SO}_4^{2-}$  – іонів з катодного в анодний простір відбувається з причини нестачі їх в анодному просторі, де в розчин переходить додаткова кількість іонів цинку  $\text{Zn}^{2+}$ . І, навпаки, є надлишком аніонів в катодному просторі, де іони міді  $\text{Cu}^{2+}$  осаджуються на мідний електрод. По зовнішньому ланцюгу струм рухається від анода до катода.

*Електрорушійна сила (ЕРС)* або напруга обчислюється за величинами електродних потенціалів. ЕРС – це різниця електродних потенціалів гальванічного елемента, побудованого з заданої пари. Максимальна напруга гальванічного елемента, що відповідає зворотній реакції, називається



електрорушійної силою елемента. Якщо реакція здійснюється в стандартних умовах, тобто всі речовини, що беруть участь у реакції, знаходяться в стандартних умовах, при цьому ЕРС називається стандартною електрорушійною силою ( $E_{PC}^0$ ) даного гальванічного елемента.

ЕРС гальванічного елемента може бути представлена як різниця двох електродних потенціалів  $E$ , кожний з яких відповідає напівреакції, що протікає на одному з електродів. При обчисленні ЕРС менший (в алгебраїчному сенсі) електродний потенціал віднімається з більшого. ЕРС розраховують за двома варіантами. Приведемо приклади розрахунку ЕРС мідно-цинкового елемента.

а) Випадок, коли не задані концентрації солей. Розраховують стандартну  $E_{PC}^0$

$$E_{PC}^0 = E_{кат.}^0 - E_{анод.}^0 = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

б) Випадок, коли задані концентрації електролітів. Наприклад, концентрації солей:  $C_{Cu^{2+}} = 1$  моль/л,  $C_{Zn^{2+}} = 0,0001$  моль/л. В цьому випадку використовуємо формулу Ернста для розрахунку  $E$  електродів

$$E_{PC} = E_{Cu} - E_{Zn} = E_{Cu}^0 + \frac{0,058}{2} \lg 1 - (E_{Zn}^0 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-4}) = 0,34 - (-0,76 - 2 \cdot 0,058) = 0,34 + 0,876 = 1,216 \text{ В.}$$

Щоб отримати довгопрацюючий елемент, тобто з довгим терміном роботи необхідно взяти метали з малою різницею стандартних потенціалів, що знаходяться у ряді напруг близько один від одного.

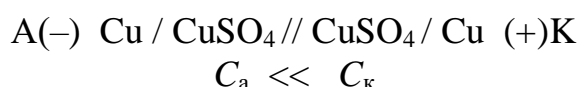
Щоб отримати елемент з великою ЕРС, але коротким часом роботи, потрібно взяти метали, які розташовані далеко один від одного в ряду напруг металів.

Необхідно знати, що в даний час анод гальванічних елементів найчастіше виготовляється з цинку, а в якості речовини для катода застосовуються оксиди менш активних металів.

**6.5 Концентраційні і термогальванічні елементи.** Гальванічні елементи класифікують на концентраційні та термогальванічні.

*Термогальванічний елемент* – це гальванічний елемент, у якого однакові електроди нагріті до різних температур.

*Концентраційний елемент* – це гальванічний елемент, у якого обидва електроди виготовлені з одного і того ж металу, але опущені в розчини власної солі різних концентрацій. Наприклад,



ЕРС концентраційного гальванічного елемента знаходять за формулою

$$E_{PC} = \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_k}{C_a}. \quad (6.2)$$

В гальванічному елементі може виникнути поляризація електродів. *Поляризація електродів* – це процес зміни величини потенціалу електрода в ході роботи гальванічного елемента. Поляризація, в залежності від причин, що її викликають, може бути хімічна, електрохімічна, концентраційна.

*Хімічна поляризація* елемента спостерігається при виникненні небажаної хімічної реакції, що передує або є наступною за електродним процесом. Причому, швидкість цієї хімічної реакції мала.

*Електрохімічна поляризація* виникає при малій швидкості перенесення електронів через межу розділу метал-розчин.

*Концентраційна поляризація* елемента виникає при малій швидкості підвода речовини до поверхні електрода. Тому спостерігається відмінність концентрації цієї речовини біля поверхні і в об'ємі розчину.

Процес усунення поляризації називається деполяризацією, а речовини, які її усувають – деполяризаторами.

## Тема 7 ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

- 7.1 Загальна характеристика хімічних джерел струму
- 7.2 Класифікація хімічних джерел струму
- 7.3 Первинні елементи
- 7.4 Акумулятори
- 7.5 Паливні елементи

**7.1 Загальна характеристика хімічних джерел струму.** Життя сучасного суспільства неможливо уявити без використання хімічних джерел струму. Хімічні джерела струму, відомі більш 100 років, дозволяють виробляти, зберігати і перетворювати енергію, тому знайшли найширше застосування як автономні джерела електроенергії для живлення електронної апаратури, комп'ютерів, радіотелефонів, годинників і багато чого іншого. Вони незамінні на транспорті, в автомобілях, в промисловості, в космічних апаратах, у військовій техніці і в багатьох інших областях.

*Хімічні джерела струму (ХДС)* – джерела електричної енергії, яка виробляється шляхом перетворення хімічної енергії в електричну. ХДС складаються з одного чи декількох неперезарядних первинних елементів або перезарядних вторинних елементів, у тому числі інтегрованих, у виробі промислового чи побутового призначення. Основу хімічних джерел струму складають два електроди: анод, що містить окисник, та катод – відновник, що контактує з електролітом. Між електродами встановлюється різниця потенціалів – *електрорушійна сила (ЕРС)*, яка відповідає вільній енергії окисно-відновної реакції. Дія хімічних джерел струму полягає в протіканні при замкнутому зовнішньому ланцюзі просторово-розділених процесів. На катоді відновник окислюється, при цьому вільні електрони, що утворюються, переходять, створюючи розрядний струм, по зовнішньому ланцюзі до аноду. На аноді електрони беруть участь у реакції відновлення окисника.

*Класифікація ХДС* на три групи залежно від експлуатаційних особливостей та складу:

- *первинні ХДС (гальванічні елементи)*, які завдяки необоротності реакцій, що протікають в них, неможливо перезарядити;
- *вторинні ХДС (електричні акумулятори)* – гальванічні елементи, які за допомогою зовнішнього джерела струму (зарядного пристрою) можна перезарядити;
- *електрохімічні генератори (паливні елементи)* подібні до гальванічних елементів, але відрізняються від них тим, що речовини для протікання електрохімічних реакцій подаються до них ззовні, а продукти реакцій видаляються, що дозволяє такому пристрою функціонувати безперервно.

*Вимоги до сучасних ХДС*

- *якомога велика величина ЕРС.* ЕРС гальванічного елементу – це різниця потенціалів між електродами (полюсами) гальванічного елементу, коли через

елемент не проходить струм (ланцюг розімкнено). Для отримання більших значень ЕРС складають батарею з декількох послідовно з'єднаних елементів;

– *висока питома ємність* ХДС ( $q_{\text{пит}}$ ) – відношення кількості електрики, яку може виробити джерело живлення, до одиниці його маси ( $m$ ) або об'єму ( $V$ )

$$q_{\text{пит}} = \frac{Q}{m(V)} = \frac{I \cdot \tau}{m(V)}, \text{ Вт-год, кВт-год,} \quad (7.1)$$

де  $I$  – сила струму, А;

$\tau$  – час, год;

– *максимально висока питома потужність* ( $N_{\text{пит}}$ ) – кількість енергії, що віддається за одиницю часу одиницею маси або об'єму джерела струму

$$N_{\text{пит}} = \frac{I \cdot U}{m(V)}, \text{ Вт/кг,} \quad (7.2)$$

де  $U$  – розрядна напруга хімічного джерела струму, В.

Одним із найважливіших факторів, який визначає  $N_{\text{пит}}$ , є площа поверхні контакту електродів з розчином електроліту. Тому в хімічних джерелах живлення часто застосовують губчасті або пористі електроди з розвиненою поверхнею;

– *максимально низький саморозряд* – втрата ємності у неробочому стані (при розімкненому ланцюгу, при тривалому зберіганні). Причинами саморозряду є коротке замкнення або утворення на електродах локальних елементів внаслідок наявності електрохімічно активних домішок в електроліті або у матеріалах електродів, неоднорідності електродів, що спричиняє перебіг фарадеївських процесів. Робота таких локальних елементів призводить до даремної витрати електрохімічно активних речовин хімічного джерела струму та зменшенню накопиченої ним енергії;

– *мінімальний внутрішній опір*. Внутрішній опір – опір електродів та розчину електроліту, вимірюється в Ом;

– *економічність* – низькі фінансові витрати на виробництво та обслуговування ХДС;

– *екологічність* – відсутність у складі отруйних і хімічно агресивних речовин, висока ступінь безпеки при використанні.

**7.2 Класифікація хімічних джерел струму.** Гальванічні елементи або хімічні джерела струму (ХДС) ділять на три групи

I. Первинні гальванічні елементи

– марганцево-цинкові елементи;

– ртутно-цинкові елементи;

– «дихаючі» елементи;

– резервні: а) наливні; б) ампульні; в) теплові.

II. Вторинні гальванічні елементи (акумулятори)

– кислотні;

- лужні;
- перспективні.

### III. Паливні елементи класифікуються

- за робочою температурою
- за типом електроліту
- за агрегатним станом електроліту.

**6.3 Первинні елементи.** I. *Первинні елементи – це ХДС, в яких протікають необоротні електрохімічні реакції.* Вони характеризуються тим, що не можуть бути повернуті в робочий стан, після того, як їх активна речовина буде витрачена. Тобто вони не підлягають перезарядці.

*Марганцево-цинковий елемент (елемент Лекланше)* (рис. 7.1) має графітовий стрижень катод К(+), обгорнутий діоксидом марганцю  $MnO_2$  і поміщений в цинковий стакан – анод А(–). У цинковий склянку поміщають електроліт – розчин хлориду амонію  $NH_4Cl$ , загущений до драгледоподібного стану крохмалем або борошном.

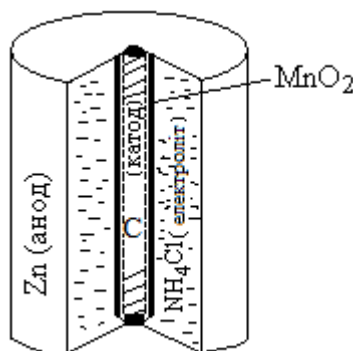


Рис. 7.1. Марганцево-цинковий елемент (елемент Лекланше)

Для запобігання висихання елемента і збільшення в'язкості в нього вводять гігроскопічні солі  $ZnCl_2$ ,  $CaCl_2$ . Для знищення бродіння крохмалю в елемент вводять сулему  $HgCl_2$ . Крім того, ртуть з хлориду ртуті частково відновлюється і осідає на поверхні цинкової склянки



що робить поверхню більш однорідною і перешкоджає корозії. Елемент герметизують, заливаючи смолою. Товарне назва – елемент 373 («Марс»). Елемент працює в будь-якому положенні, не сприйнятливий до невеликих струсів.

Поява струму в елементах Лекланше обумовлена окисненням цинку діоксидом марганцю



Електродні процеси

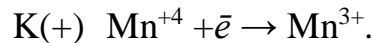
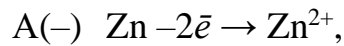


Схема гальванічного елемента

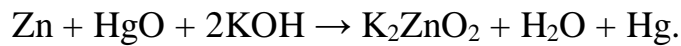


ЕРС досягає 1,5 В. Термін служби – до 1 року.

Елементи Лекланше застосовують для живлення радіоприймачів, кишенькових ліхтариків, електрифікованих іграшок.

*Окисно-ртутні (ртутно-цинкові) елементи* мають найкращі технічні показники. Елементи виготовляють у формі диска, вони прості за конструкцією і зручні в застосуванні, стійкі до ударів, тиску та корозії. Єдиний недолік – це використання дорогої та шкідливої ртуті.

Поява струму в елементі обумовлено окисненням цинку оксидом ртуті



Електродні процеси

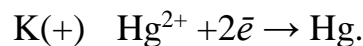
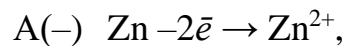
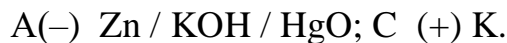


Схема гальванічного елемента



Переваги окисно-ртутних елементів у порівнянні з марганцево-цинковими: більш висока енергія і потужність, стабільна напруга, більший термін зберігання ( $\geq 5$  років).

*«Дихаючі» елементи* виготовляють у вигляді сухих батарей. Ці елементи назвали так тому, що електрохімічно активною речовиною є кисень. У цих елементів вугільний катод оточений пористим вугільним циліндром. Анодом слугує цинковий порошок. Поява струму в елементі обумовлена реакцією



Електродні процеси

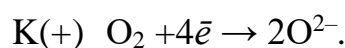
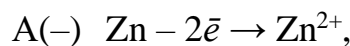


Схема гальванічного елемента



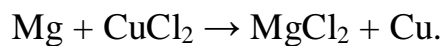
Промислове назва «Крона ВЦ». ЕРС = 1,4 В.

*Резервні елементи* отримали таку назву в зв'язку з здатністю зберігати запас енергії протягом тривалого строку, який обчислюється роками. Батареї не

піддаються саморозряду, тому що в них електроди не торкаються з електролітом. Резервний елемент являє собою закриту посудину, що містить електроди.

Резервні елементи бувають наливні, ампульні та теплові.

*Наливні елементи* починають працювати після попадання в них води (прісної або морської). Прикладом може служити батарея «Маячок» з мідно-магнієвим елементом, яка використовується для подачі сигналу на воді. Струм в системі виникає завдяки реакції



Електродні процеси

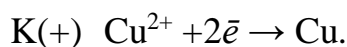
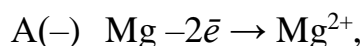
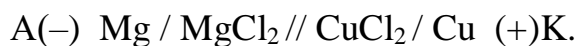


Схема гальванічного елемента



Тривалість роботи – не менше 16 годин.

*Ампульні елементи* в якості електроліту мають концентровану кислоту або луг. Електроліт входить в комплект батареї і зберігається в спеціальних пластмасових чи гумових ампулах. Для приведення елемента в дію електроліт з ампули подається в елемент. Через кілька секунд батарея готова до роботи. Здатні розряджатися великими струмами. Працюють в діапазоні температур від  $-60$  до  $+60$  °С.

*Теплові елементи* в якості електроліту мають різні солі. Для приведення в робочий стан батарею розігрівають до температури плавлення електроліту (солі)  $150-600$  °С. Теплові елементи відрізняються малими розмірами, дуже високою питомою потужністю і короткочасністю дії. Резервні елементи застосовують там, де потрібна висока потужність протягом короткого часу, наприклад, при аварійних посадках на воду, при короткочасній роботі приладів і сигнальних пристроїв під час метеорологічних спостережень, у військовому і морському справі, у космічних польотах.

**7.4 Акумулятори.** Вторинні ХДС – це електричні акумулятори. *Акумулятор* – хімічне джерело струму багаторазової дії. Основна специфіка акумулятора полягає в оборотності внутрішніх хімічних процесів, що забезпечує його багатократне циклічне використання (через заряд-розряд) для накопичення енергії і автономного електроживлення різних електротехнічних пристроїв та устаткування. Акумулятори за будовою та електрохімічними характеристиками розподіляють на кислотні, лужні та перспективні. У наступний час найбільш розповсюдженими у використанні є акумулятори: свинцевий кислотний, нікель-кадмієвий, нікель-металогідридний, срібно-цинковий, сірчано-натрієвий, літій-іонний, літій-полімерний. Основні

електрохімічні характеристики цих акумуляторів та сфери їх застосування наведено у таблиці 7.1.

В акумуляторах в міру вичерпання хімічної енергії напруга і струм падають, тобто акумулятор перестає діяти. Зарядити акумулятор (батарею акумуляторів) можна від будь-якого джерела постійного струму з великою напругою при обмеженні струму. Багато типів акумуляторів мають різні обмеження, які необхідно враховувати при заряді і подальшій експлуатації. Наприклад Ni-MH-акумулятори чутливі до перезаряду, літєві – до перерозряду, напруги та температури. Ni-Cd- і Ni-MH-акумулятори мають так званий «ефект пам'яті», що полягає в зниженні ємності, у разі коли зарядка здійснюється при не повністю розрядженому акумуляторі.

Таблиця 7.1

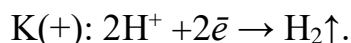
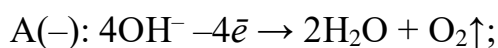
Галузь застосування акумуляторів	
Тип	Галузь застосування
свинцево-кислотні	Тролейбуси, трамваї, повітряні судна, автомобілі, мотоцикли, електронавантажувачі, штабелери, електротягачі, аварійне електропостачання, джерела безперебійного живлення
нікель-кадмієві (Ni-Cd)	Заміна стандартного гальванічного елемента, будівельні електроінструменти, тролейбуси, повітряні судна
Нікель-залізний (Ni-Fe)	Електротранспорт, системи автономного енергопостачання, авіація, техніка зв'язку, електрокари
нікель-метало-гідридні (Ni-MH)	Електромобілі, дефібрилятори, ракетно-космічній техніці, системи автономного енергопостачання, радіоапаратура, освітлювальна техніка, заміна стандартного гальванічного елемента
срібно-цинкові (Ag-Zn)	Портативні прилади і апарати, військова, медична та аерокосмічна техніка
літій-іонні (Li-ion)	Мобільні пристрої, будівельні електроінструменти, електромобілі, ноутбуки, цифрові фотоапарати і відеокамери
літій-полімерні (Li-pol)	Мобільні пристрої, електромобілі, портативні електронні пристрої

Також ці типи акумуляторів володіють помітним саморозрядом, тобто вони поступово втрачають заряд, навіть не будучи підключеними до навантаження.

До сьогодні ще не вдалось виготовити акумулятори, які повністю відповідають усім перерахованим вище вимогам ХДС. Будь-які оборотні окисно-відновні процеси можна використати для виготовлення акумуляторів. Однак, за технічних та економічних вимог для масового випуску акумуляторів, промисловість використовує лише такі оборотні елементи, в яких вихідні та кінцеві продукти електродних процесів є практично нерозчинними твердими речовинами та містять тільки один електроліт.

На практиці для виготовлення електроліту для гальванічних елементів частіше використовують водні розчини. На електродах, які знаходяться у контакті з водними розчинами, при деяких критичних значеннях різниці потенціалів, починає переважати процес електролізу води. При цьому на катоді виділяється водень, на аноді – кисень





Наведені електродні реакції відбуваються у водних розчинах, якщо різниця потенціалів на електродах досягає значення 1,23 В. Таким чином, паралельно з основними окисно-відновними реакціями, які відбуваються на електродах і призводять до виникнення електричного струму, у водних розчинах протікають побічні реакції виділення водню та кисню. Для запобігання виникнення побічних реакцій як електроди використовують метали, на яких є велика перенапруга виділення  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$ . *Перенапруга* – це уповільнення стадії дифузії, адсорбції або розряду іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  на металах. Таким чином можна збільшити ЕРС гальванічних елементів до 2,0-2,2 В – максимально можливого значення ЕДС акумуляторів, які працюють з водними розчинами в якості електролітів.

*Основні показники акумуляторів*, за якими визначають ефективність їх роботи, є ємність, коефіцієнт використання активної речовини, віддача по струму, віддача по енергії, питомі характеристики: ємність, енергія та напруга.

*Ємність С* – це кількість електрики, що віддає акумулятор в процесі розряду до визначеного значення напруги. Існує кілька способів визначення ємності акумуляторних батарей. Досить просто визначити зниження густини електроліту в процесі розряду. При цьому виходять з наступного: зменшення густини електроліту на  $0,01 \text{ г/см}^3$  відповідає зміні ступені розрідженості на 6,25 % від номінальної ємності. Таким чином, необхідно знати густину розчину в його повністю зарядженому стані.

Більш точна оцінка ємності акумуляторів проводиться у режимі розряду при силі струму 20- або 10-годинного розряду за рівнянням

$$C = I \cdot \tau, \text{ А} \cdot \text{год}, \quad (7.3)$$

де  $I$  – сила розрядного струму, А;

$\tau$  – тривалість процесу, год.

Однак, цей спосіб, незважаючи на високу точність, потребує тривалих вимірювань.

Можливість довготривалого використання акумуляторних батарей залежить від якості їх виготовлення та дотримання правил експлуатації. Порушення технології виробництва акумуляторів, недотримання інструкції по їх експлуатації знижують ємність акумуляторів, що приводить к передчасному виходу їх з роботи. Найбільш часто зустрічаються наступні несправності та дефекти: осипання активної маси електродів; обпливання активних мас електродів; замикання різнополюсних електродів.

Часто при визначенні електрохімічних характеристик акумулятора використовується поняття електрохімічного еквіваленту. *Електрохімічним еквівалентом*  $k_e$  називають теоретичну масу речовини, яка повинна приймати участь в електрохімічному процесі при проходженні через електролізер одиниці кількості електрики

$$k_e = \frac{M}{nF}, \text{ г/А} \cdot \text{год}, \quad (7.4)$$

де:  $M$  – молярна маса речовини, г/моль;

$n$  – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі;

$F$  – стала Фарадея, яка дорівнює 96500 Кл/моль (або 26,8 А·год/моль).

Теоретично витрачену кількість електрики  $C_{\text{теор}}$  можна розрахувати як відношення активної маси електрода  $m$  до значення його електрохімічного еквіваленту  $k_e$

$$C_{\text{теор}} = \frac{m}{k_e}, \text{ А} \cdot \text{год}. \quad (7.5)$$

Коефіцієнт використання активної речовини  $K_{\text{вик}}$ , як ступінь відхилення маси речовини, що фактично прореагувала  $m_{\text{факт}}$  від теоретично розрахованої за законом Фарадея  $m_{\text{теор}}$

$$K_{\text{вик}} = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}}, \%. \quad (7.6)$$

Іноді, коефіцієнт використання зручно розраховувати завдяки відношенню фактично витраченої кількості електрики  $C_{\text{факт}}$  до теоретичної  $C_{\text{теор}}$

$$K_{\text{вик}} = \frac{C_{\text{факт}}}{C_{\text{теор}}}, \%. \quad (7.7)$$

Ємність хімічного джерела струму може значно зменшуватись внаслідок його саморозряду, який виникає завдяки втрати номінальної ємності в період бездіяльності. Величина саморозряду  $C_c$  розраховується за формулою

$$C_c = \frac{C_{\text{ном}} - C_{\tau}}{C_{\text{ном}} \cdot \tau}, \%. \quad (7.8)$$

де:  $C_{\text{ном}}$  – номінальна ємність, А·год;

$C_{\tau}$  – ємність ХДС після зберігання у бездіяльному стані через певний час  $\tau$ , А·год.

Питома ємність  $C_m$  дорівнює відношенню фактичної ємності до маси  $m$  (об'єму  $V$ ) ХДС

$$C_{m(V)} = \frac{C_{\text{факт}}}{m(V)}, \text{ А} \cdot \text{год/кг (А} \cdot \text{год/л)}. \quad (7.9)$$

Питома енергія  $W_m$  розраховується як відношення енергії розряду до маси  $m$  (об'єму  $V$ ) ХДС

$$W_{m(V)} = \frac{W_{\text{факт}}}{m(V)}, \text{ Вт}\cdot\text{год/кг (Вт}\cdot\text{год/л)}. \quad (7.10)$$

Питома ємність і енергія пов'язані відношенням

$$W_m = C_m \cdot U_{\text{ср}}, \quad (7.11)$$

де  $U_{\text{ср}}$  – середня розрядна напруга ХДС, В.

У деяких випадках при експлуатації акумуляторів важливу роль відіграє *питома напруга N*

$$N_m = \frac{I \cdot U_{\text{ср}}}{m(V)}, \text{ Вт/кг (Вт/л)}. \quad (7.12)$$

де  $U_{\text{ср}}$  – середня розрядна напруга ХДС, В;

$I$  – сила струму, А;

$m$  – маса ХДС, кг;

$V$  – об'єм, л.

*Віддача по струму*  $\gamma_{\text{ст}}$  називають відношення розрядної кількості електрики акумулятора  $Q_p$  до кількості електрики при заряді  $Q_3$

$$\gamma_{\text{ст}} = \frac{Q_p}{Q_3}, \%. \quad (7.13)$$

*Віддача по енергії*  $\gamma_e$  дорівнює відношенню розрядної енергії акумулятора до енергії, що витрачена при його заряді:

$$\gamma_e = \frac{W_p}{W_3} \cdot 100\% = \frac{I_p \cdot U_p \cdot \tau_p}{I_3 \cdot U_3 \cdot \tau_3}, \%. \quad (7.14)$$

де  $U_p, U_3$  – середня розрядна (зарядна) напруга, В;

$I_p, I_3$  – сила струму розряду (зарядна), А;

$\tau_p, \tau_3$  – час розряду (зарядна), год.

Віддачу по енергії можна визначити через віддачу по струму

$$\gamma_e = \gamma_{\text{ст}} \cdot \frac{U_p}{U_3}. \quad (7.15)$$

*Кислотні акумулятори.* Останнім часом кислотні акумулятори знаходять найбільш широке застосування у транспорті як джерело електричної енергії. Особливо в тих випадках, коли від акумулятора потрібен великий розрядний струм.

*Свинцевий кислотний акумулятор* – найбільш поширений на сьогодні тип акумуляторів, який використовується майже в усіх галузях техніки. Схему типового свинцевого акумулятору наведено на рис. 7.2.

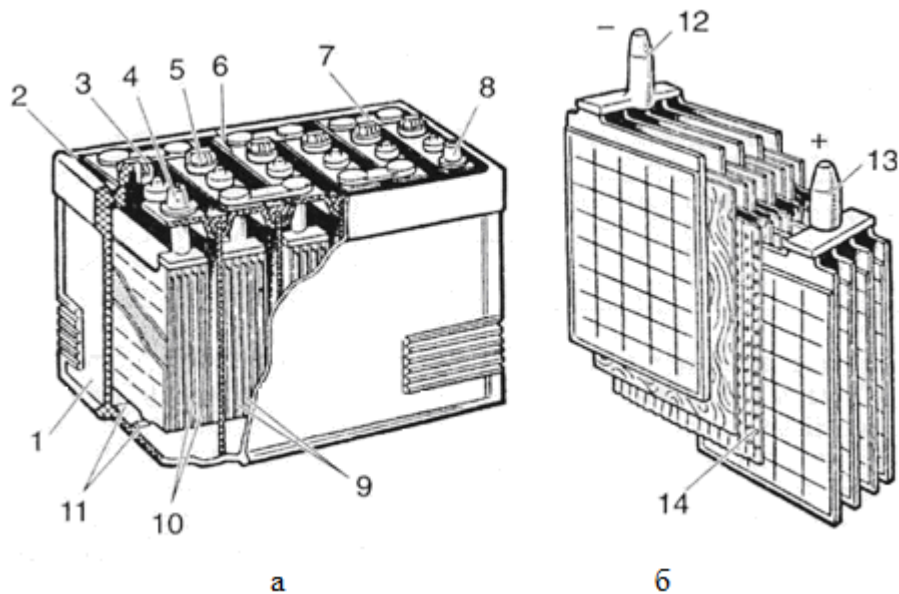
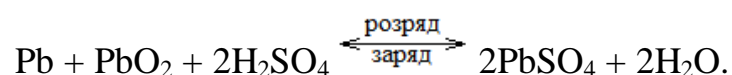


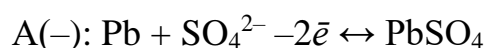
Рис. 7.2 Будова свинцево-кислотного акумулятору: а – загальний вигляд, б – блок пластин: 1 – бак; 2 – мастика; 3 – заливний отвір; 4, 8, 12, 13 – полюсні штирі; 5 – пробка заливного отвору; 6 – кришка; 7 – перемичка; 9, 10 – відповідно негативні і позитивні пластини; 11 – ребра; 14 – сепаратори

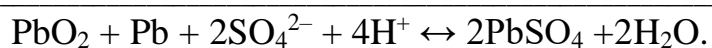
Елемент свинцевого кислотного акумулятору складається з позитивних і негативних електродів і розділових ізоляторів (сепараторів), які занурені в електроліт – 25-30 % водний розчин сульфатної кислоти ( $\rho = 1,275 \text{ г/см}^3$ ). На практиці, частіше у районах з холодним кліматом застосовують і більш високі концентрації сульфатної кислоти, до  $\rho = 1,29-1,31 \text{ г/см}^3$ . У батареях для побутових джерел безперебійного живлення рідкий електроліт загущують до пастоподібного стану водним лужним розчином натрій силікату  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ . Електроди є свинцевими ґратами. У позитивних електродів активною речовиною є плюмбум(IV) оксид  $\text{PbO}_2$ , у негативних – губчастий свинець. Електроди виготовлено не з чистого свинцю, а із сплаву з додаванням сурьми у кількості 1-2 % для підвищення міцності та інших домішок. Іноді як легуючий компонент електродів використовують солі кальцію. Застосування солей кальцію вносить не лише позитивні але і багато негативних моментів в експлуатацію свинцевого акумулятора. Наприклад, у такого акумулятора при глибоких розрядах істотно і безповоротно знижується ємність.

Принцип дії кислотного акумулятора полягає у протіканні окисно-відновної реакції



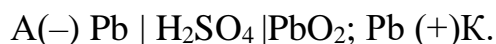
Під час розряду відбувається відновлення плюмбум(IV) оксиду на катоді і окиснення свинцю на аноді. Тобто, струм при роботі елемента виникає за рахунок перебігу електрохімічних реакцій





При заряді протікають зворотні реакції, до яких у кінці заряду додається реакція електролізу води, що супроводжується утворенням кисню на позитивному електроді і водню – на негативному електроді.

Загальна схема свинцевого кислотного акумулятора має вигляд



*Електричні та експлуатаційні характеристики кислотного свинцевого акумулятора* залежать від матеріалу електродів, складу електроліту та становлять: висока питома потужність (до 8 Вт/кг); здатні розряджатись великим струмом (до 1000 А); теоретична енергоемність ~ 133 Вт·год/кг; питома енергія 30-60 Вт·год/кг; теоретична питома енергогустина 1250 Вт·год/дм<sup>3</sup>; ЕРС зарядженого акумулятора 2,11-2,17 В; питома потужність 150 Вт/кг; робоча напруга 2 В (3 або 6 секцій у результаті дають стандартні 6 В або 12 В); напруга повністю розрядженого акумулятора 1,75-1,8 В (з розрахунку на 1 секцію); КПД ~ 90 %; тривало зберігають запас енергії; мають відносно невелику вартість; робоча температура від -40 до +40 °С. Критерієм працездатності свинцевого акумулятора є здатність зарядженої батареї віддавати зимою більш 50 % своєї ємності, а у літній час > 75 %.

У процесі роботи акумулятора його ЕРС падає. Причин може бути декілька. Вважають, що мінімальне значення ЕРС акумулятора становить 1,8 В. Необхідно знати, що при подальшій експлуатації акумулятора станеться повне витрачання Pb і PbO<sub>2</sub>, що приведе до втрати механічної міцності електродів та їх руйнування.

Під час розрядки утворюється вода, концентрація сульфатної кислоти зменшується, що призводить до зменшення ЕРС. Зазвичай на практиці вимірюють не концентрацію, а густину кислоти за допомогою ареометра. Мінімальне допустиме значення густини H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> становить 1,08 г/см<sup>3</sup>. Інколи здійснюють неприпустиму помилку: первинну концентрацію кислоти збільшують більш, ніж 30 %, щоб акумулятор, як би, довше працював. У цьому випадку концентрована кислота розчиняє металевий свинець, і акумулятор виходить з ладу.

За результатом кожної реакції, яка перебігає при розрядці акумулятора, утворюється нерозчинна речовина – плюмбум(II) сульфат. *Сульфитація* – це процес утворення PbSO<sub>4</sub> на електроді. Кристали PbSO<sub>4</sub> осідають на пластинах і утворюють діелектричний шар між струмовідводом і активною масою. З часом ці кристали зростають і руйнують губчасті стінки електродів. Це один з чинників, що впливає на термін служби свинцево-кислотної акумуляторної батареї.

При використанні електроліту, приготовленого з технічної сульфатної кислоти і води, прискорюються саморозрядка, сульфатація, руйнування пластин і зменшення міцності акумуляторної батареї.

Акумулятор слід заряджати більш слабким струмом. Це вигідно з точки зору збільшення ККД і терміну служби електродів.

По мірі зниження навколишньої температури, параметри акумулятора погіршуються, проте на відміну від інших типів акумуляторів, параметри кислотного акумулятора знижуються відносно повільно, що не в останню чергу зумовило їх широке застосування на транспорті. Можна вважати, що ємність знижується удвічі при зниженні навколишньої температури на кожні 15 °С починаючи від +10 °С. Тобто, при температурі –45 °С свинцевий акумулятор здатний віддати лише 30-50 % первинної ємності. Зниження ємності та струмовіддачі за низьких температур обумовлене, в першу чергу, зростанням густини електроліту, який не може в повному об'ємі поступати до електродів, і вступає в реакцію лише у безпосередній близькості від них, швидко виснажуючись. Не повністю заряджений акумулятор в мороз може роздутись за причин замерзання електроліту низької густини (близькою до 1,10 г/см<sup>3</sup>). Свинцевий кислотний акумулятор необхідно зберігати тільки у зарядженому стані.

До недоліків кислотного свинцевого акумулятора слід віднести велику вагу за рахунок Рв, порівняно невелику енергоємність 20-30 В/кг; термін зберігання без електроліту 1-2 роки; при зберіганні з електролітом відбувається саморозряд (1 % ємності на добу), розряджається через 3 місяці; число циклів роботи 200-500.

Виснаження кислотного акумулятора настає через 3-5 років. *Основні ознаки зносу кислотних акумуляторів:*

- сульфатація пластин, що полягає в утворенні великих кристалітів сульфату свинцю, який перешкоджає протіканню оборотних струмоутворюючих процесів;
- корозія електродів, тобто електрохімічні процеси окиснення і розчинення в електроліті, що викликає осипання матеріалу електродів;
- слабка механічна міцність або погане зчеплення активної маси з струмовідводами, що призводить до осипання активної маси;
- оповзаня і осипання активної маси позитивних електродів, пов'язане з розпушуванням та їх порушенням однорідності. Батарею, що вийшла з ладу унаслідок фізичного руйнування пластин, самостійно полагодити не можливо.

*Лужні акумулятори.* На відміну від кислотних акумуляторів, лужні акумулятори добре переносять перевантаження, перегрівання; нечутливі до надмірного заряду і сильного розряду; нечутливі до механічних дій; не потребують ремонту. Лужні акумулятори можуть тривалий час перебувати в зарядженому і розрядженому стані, мають тривалий термін служби (до 15 років).

*Нікель-кадмієвий акумулятор (Ni-Cd)* було розроблено ще в 1900 р. Вальдмаром Юнгнером. Проте матеріали для виробництва таких акумуляторів коштували дорожче за матеріали для виробництва акумуляторів інших типів, тому у той час широкого використання вони не знайшли. Лише у 1932 р. була розроблена технологія нанесення активного матеріалу пластин шляхом осадження на губчастий покритий нікелем електрод. А в 1947 р. стали відомі роботи над створенням герметичних нікель-кадмієвих акумуляторів, в яких була здійснена можливість рекомбінації газів, що виділяються в процесі заряду,

без їх відведення. Кінцевим результатом цих розробок стала поява герметичних нікель-кадмієвих акумуляторів (рис. 7.3). На теперішній час промисловість випускає герметичні нікель-кадмієві акумулятори дискової, циліндричної та прямокутної конструкції.

Ni-Cd акумулятори мають швидкий заряд, повільний розряд до стану повного розряду і заряджання імпульсами струму, тоді як батареї інших типів віддають перевагу частковому розряду і помірному струму навантаження. Цей тип акумуляторів має можливість працювати в складних умовах.

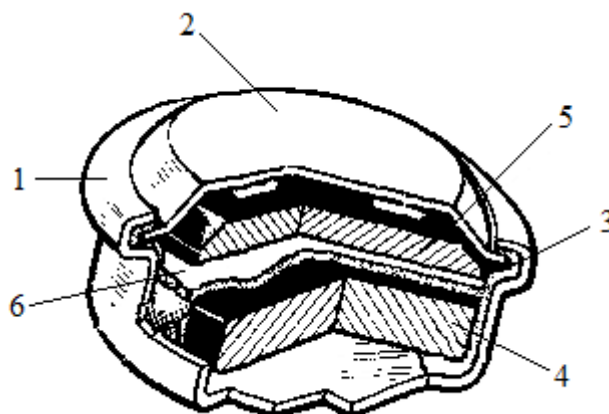


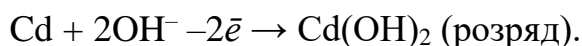
Рис. 7.3. Схема герметичного нікель-кадмієвого акумулятора дискової конструкції:  
1 – корпус; 2 – сталева нікельована кришка; 3 – ізоляційна прокладка; 4 – позитивний електрод; 5 – негативний електрод; 6 – сепаратор

Нікель-кадмієві акумулятори складаються з губчастого кадмієвого аноду з великою площею поверхні та нікелевого катоду, в який впресовано NiOOH. Електролітом є розчин КОН або NaOH ( $\rho = 1,19-1,21 \text{ г/см}^3$ ) з добавкою 20 г літій гідроксиду на 1 л електроліту, який перешкоджає зміні структури активних мас позитивних пластин в умовах високих температур.

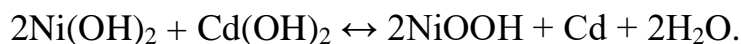
Основний процес, що відбувається на позитивному оксидно-нікелевому електроді в циклі заряду-розряду Ni-Cd акумулятора



На негативному кадмієвому електроді акумулятора перебігає реакція



Загальна реакція, яка відбувається в Ni-Cd акумуляторі має вигляд



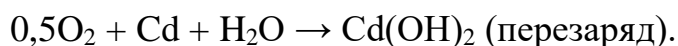
Нікель-кадмієвий акумулятор позначають загальною схемою



*Електричні та експлуатаційні характеристики нікель-кадмієвого акумулятора*: можливість швидкого і простого заряду, навіть після тривалого зберігання акумулятора; велика кількість циклів заряд/розряд: при правильній експлуатації – більше 1000 циклів; хороша здатність навантаження і можливість експлуатації за низьких температур; тривалий термін зберігання при будь-якій мірі заряду; збереження стандартної ємності при низьких температурах; найбільша пристосованість для використання в тяжких умовах експлуатації; низька вартість. номінальна напруга герметичних нікель-кадмієвого акумулятора – 1,2 В; питома енергія 50 Вт·год/кг; питома потужність 200 Вт/кг; термін службі 12 років; число циклів перезаряду 1000.

Для нікель-кадмієвих акумуляторів необхідний повний періодичний розряд. Якщо його не робити, на пластинах елементів формуються крупні кристали, що значно знижує їх ємність (так званий "ефект пам'яті").

Недоліки Ni-Cd акумулятора: відносно низька в порівнянні з іншими типами акумуляторних батарей енергетична густина; властивий цим акумуляторам ефект пам'яті і необхідність проведення періодичних робіт по його усуненню; токсичність вживаних матеріалів, що негативно впливає на оточуюче природне середовище, і деякі країни обмежують використання акумуляторів цього типу; відносно високий саморозряд (після зберігання необхідний цикл заряду). Також до недоліків Ni-Cd акумулятора слід віднести протікання побічних реакцій при його дії. Тобто, при надмірному зарядженні нікель-кадмієвих акумуляторів на позитивному електроді протікає побічний процес виділення кисню. Кисень крізь пористий сепаратор досягає негативного електроду і відновлюється



Остання реакція втілює в життя замкнутий кисневий цикл і забезпечує стабілізацію тиску в герметичному нікель-кадмієвому акумуляторі при його надмірному зарядженні. Потрібно відзначити, що тиск в акумуляторі визначається не лише швидкостями протікання вказаних реакцій, але, головним чином, швидкістю доставки кисню від позитивного електроду до негативного. Так само, при надмірному зарядженні негативного кадмієвого електроду може мати місце реакція виділення водню, який окислюється на оксидно-нікелевому електроді відповідно до реакції



Реакція утворення водню небезпечна для герметичного акумулятора, оскільки вона може привести до накопичення водню із-за низької швидкості реакції його поглинання. Для того, щоб в стандартній ситуації, умов для протікання реакції виділення водню не виникало, в герметичному акумуляторі ємність негативного електроду об'ємно помітно перевершує ємність позитивного. Тому ємність герметичного нікель-кадмієвого акумулятора визначається ємністю його позитивного оксидно-нікелевого електроду.

Через великі габарити і проблеми з утилізацією Ni-Cd акумулятор поступово покидає ринок стільникових телефонів.



Залізо-нікелевий акумулятор (Ni-Fe) є ще одним представником лужних акумуляторів. Електродами є залізо (-) і нікель (+) (рис. 7.4). Такий акумулятор не містить кадмію і свинцю, що робить його більш безпечним для довкілля, ніж нікель-кадмієві та свинцево-кислотні акумулятори.

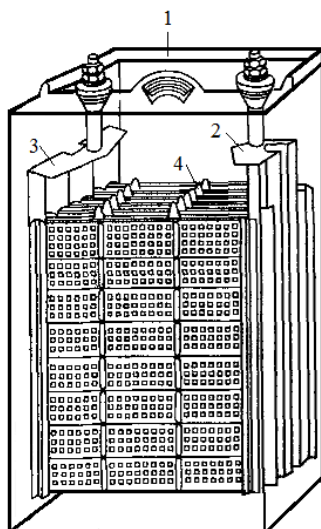
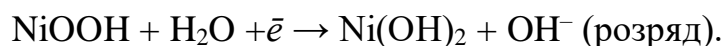


Рис. 7.4. Схема залізо-нікелевого акумулятора: 1 – сталевий нікельований корпус, 2 – позитивні електроди, 3 – негативні електроди, 4 – ізоляційний матеріал – ебонітові палички

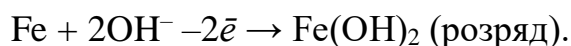
У сучасних залізо-нікелевих акумуляторів ККД дорівнює 55-65 %. З точки зору вартості і питомої енергоємності, вони близькі до літій-іонних акумуляторів, а з точки зору саморозряду, ефективності та напруги – до нікель-металогідридних. Це досить витривалі акумулятори, стійкі до грубого поводження (перезаряд, глибокий розряд, коротке замикання, термічні удари, вібрації та струси), та з довгим терміном служби.

Активна маса позитивних пластин у Ni-Fe акумуляторів складається з нікель(III) гідроксиду з домішкою певної кількості графіту для збільшення електропровідності. Активна маса негативних пластин у залізо-нікелевих акумуляторів складається з губчастого заліза. Електролітом є 20 % розчин КОН з домішкою літій гідроксиду (20-30 г/л), яка збільшує термін служби акумулятора і розширює діапазон робочих температур (від -20 до +40 °С).

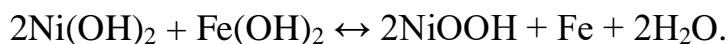
Основний процес, що відбувається на позитивному окисно-нікелевому електроді у циклі заряду-розряду акумуляторів



На негативному залізному електроді акумулятора перебігає реакція



Загальна реакція, яка відбувається в нікель-залізному акумуляторі



Нікель-залізний акумулятор позначають загальною схемою



*Електричні та експлуатаційні характеристики залізо-нікелевого акумулятора:* теоретична енергоємність 350 Вт·год/кг; ЕРС – 1,4 В; питома енергія 50 Вт·год/кг; питома потужність 100 Вт/кг; термін служби до 40 років; число циклів перезаряду 1000.

До основних недоліків лужних акумуляторів відносять: неможливість розряджатися великими струмами, неспроможність тривалий термін зберігати запас енергії. Лужні акумулятори дорожче свинцевих, при цьому питомі показники у них нижчі.

*Нікель-металогідридні акумулятори* являють собою удосконалену метал-водневу систему, в якій водень у негативному електроді у процесі заряду абсорбується активним каталітичним матеріалом і перетворюється у гідрид (рис. 7.5). Використання водню у вигляді гідридів металів дозволило знизити вагу та об'єм акумуляторних батарей, а також значно зменшити і небезпеку вибуху батареї при перегріванні.

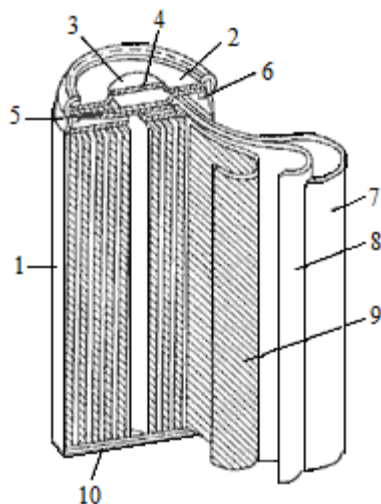


Рис. 7.5. Схема нікель-металогідридного (Ni-MH) акумулятора:  
 1 – корпус, 2 – кришка, 3 – ковпачок клапана, 4 – клапан, 5 – колектор позитивного електроду, 6 – ізоляційне кільце, 7 – негативний електрод, 8 – сепаратор, 9 – позитивний електрод, 10 – ізолятор

Нікель-металогідридні батареї в останні десятиліття істотно потіснили нікель-кадмієві акумулятори в багатьох галузях техніки. Особливо широко вони застосовуються в автономних джерелах живлення портативної апаратури. Збільшення їх питомих характеристик в 1,5-2 рази в порівнянні з нікель-кадмієвими привело до поліпшення споживчих властивостей апаратури. Проте Ni-Cd і Ni-MH джерела струму мають багато загального, оскільки саме позитивний окисно-нікелевий електрод визначає як розрядну ємність акумулятора, так і його властивості. Переваги Ni-MH батарей: велика ємність (на 40 % більша, ніж звичайній Ni-Cd батареї); відсутність "ефекту пам'яті";

проста можливість транспортування; екологічно безпечні, можлива повторна переробка.

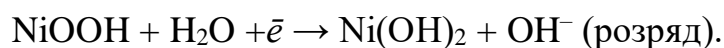
Найбільше розповсюдження знайшли циліндричні нікель-металогідридні акумулятори, де позитивний і негативний електроди розділені сепаратором, який скручено у вигляді рулону та вставлено у корпус. Корпус закритий герметизуючою кришкою, яка має запобіжний клапан, що спрацьовує при тиску 2-4 МПа у разі неправильної експлуатації акумулятора.

У призматичних нікель-металогідридних акумуляторах позитивні і негативні електроди розташовані по черзі, а між ними – сепаратор. Блок електродів вставлено в металевий або пластмасовий корпус, який закритий герметизуючою кришкою. На кришці може встановлюватися клапан або датчик тиску.

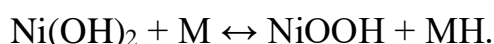
У Ni-MH акумуляторах як позитивний електрод використовується оксидно-нікелевий електрод, як і в нікель-кадмієвому акумуляторі. На негативному електроді метал з абсорбованим воднем перетворюється на металогідрид



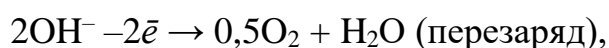
На позитивному оксидно-нікелевому електроді Ni-MH акумулятора протікає реакція



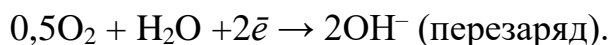
Загальна реакція в Ni-MH акумуляторі записується у наступному вигляді



Електроліт не бере участі у загальній струмоутворюючій реакції. Після втрати 70-80 % ємності і при надмірному заряді на оксидно-нікелевому електроді починає виділятися кисень



який відновлюється на негативному електроді



Дві останні реакції забезпечують замкнутий кисневий цикл. При відновленні кисню забезпечується ще і додаткове підвищення ємності металогідридного електроду за рахунок утворення групи  $OH^-$ .

Загальна схема Ni-MH акумулятора має вигляд



Головним матеріалом, що визначає характеристики Ni-MH акумулятора, є абсорбуючий для водню сплав, який може поглинати об'єм водню, який в 1000

разів перевищує свій власний об'єм. В останні роки найбільшого поширення набули поліметалічні гідридні композиції  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\text{ZnMn}_2$ , які використовуються в якості негативного електроду.

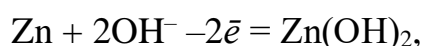
*Електричні та експлуатаційні характеристики нікель-металогідридного акумулятора*: теоретична енергоємність 300 Вт·год/кг; ЕРС – 1,25 В; питома енергія 80 Вт·год/кг; питома потужність 240 Вт/кг; термін служби 12 років; число циклів перезаряду 1000.

В той же час нікель-металогідридні акумулятори мають ряд характерних недоліків: високий саморозряд батарей; обмежену ємність – при перевищенні допустимих навантажень зменшується час життя батарей; потрібність спеціального зарядного пристрою із стадійним алгоритмом заряду, оскільки при заряді виділяється велика кількість тепла і нікель-металогідридні батареї погано переносять перезаряд; погану працездатність при високих температурах (понад  $+25 \div +30$  °С).

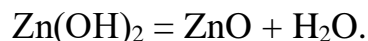
*Срібно-цинковий акумулятор (Ag-Zn)* володіє істотно більш високими питомими характеристиками в порівнянні з нікель-кадмієвим та нікель-залізним, так як має можливість більш тривалий час перебувати в розрядженому стані, не втрачаючи при цьому працездатності.

Анодом Ag-Zn акумулятора є губчаста цинкова пластинка, катодом оксиди срібла  $\text{Ag}_2\text{O}$  і  $\text{AgO}$ , отримані електролітичним окисненням металічного срібла. Електроліт – концентрований розчин  $\text{KOH}$ , насичений калій цинкатом  $\text{K}_2\text{ZnO}_2$ . У таких акумуляторах на відміну від свинцевих і лужних електроліт в реакціях заряду і розряду не бере участі, саме тому його можна брати у малих кількостях. Це дозволило сконструювати акумулятори, що мають дуже ефективну конструкцію: електроди знаходяться один біля одного і розділені тонким шаром целофану. Весь електроліт знаходиться в порах електродів. Випускаються в призматичній і дисковій формах.

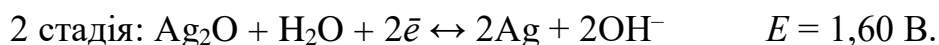
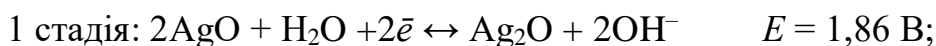
На негативному електроді протікає реакція



з наступним розпадом цинк гідроксиду

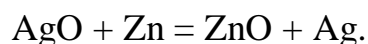


На позитивному електроді процес відновлення проходить у дві стадії

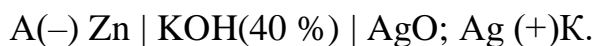


При малій густині струму напруга падає на 0,3 В при переході від першої стадії до другої. Практично використовується лише друга стадія.

Сумарна струмоутворююча реакція у срібно-цинкового лужного акумулятора має вигляд



Заряджений акумулятор має вигляд



*Електричні та експлуатаційні характеристики срібно-цинкового акумулятора:* теоретична питома електроємність до 425 Вт·год/кг; практична питома електроємність до 150 Вт·год/кг; питома енергогустина до 650 Вт·год/дм<sup>3</sup>; ЕРС 1,85 В (робоча напруга 1,55 В); робоча температура  $-40 \div +50$  °С.

Срібно-цинкові акумулятори мають високу механічну міцність; можливість короткочасних розрядних режимів струмами великої величини; малий струм саморозряду, що забезпечує можливість тривалого зберігання акумуляторів в зарядженому стані (5-15 % на місяць); високу питому енергію, яка приблизно в 3-4 рази перевищує питому енергію свинцевих акумуляторів; самі екологічно чисті серед акумуляторів промислової групи; мають малу вагу і габарити; високу стабільність розрядних характеристик; працюють в широкому діапазоні температур ( $-30$  °С  $\div$   $+70$  °С); не «бояться» недозаряду, перерв у заряді і глибоких розрядів. Однак, акумулятори мають високу вартість; меншу, ніж в інших системах кількість циклів заряду/розряду (малий термін служби); тривалий час заряду; підвищене газовиділення; не допускають перезарядки.

*Перспективні акумулятори.* Останнім часом намагаються створити акумулятори із великим значенням ЕРС. Це вимагає використання електродних реакцій із максимально різними значеннями електродних потенціалів. Максимальну різницю електродних потенціалів мають лужні та галогенідні електроди. Використання лужних металів робить неможливим застосування водних електролітів, оскільки натрій і літій бурхливо реагують із водою. Таким чином в цих типах акумуляторів використовують неводні електроліти. На сьогодні запропоновані натрій-сірчаний, літійові та інші акумулятори.

*Сірчано-натрієвий акумулятор* – хімічне джерело струму, в якому анодом є натрій, електроліт – натрій алюмінат, катод – елементарна сірка в суміші з графітом (рис. 7.6).

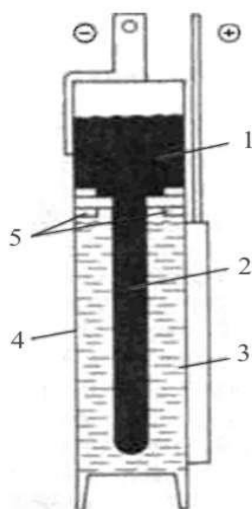


Рис. 7.6. Схемний розріз сірчано-натрієвого акумулятора: 1 – розплав натрію; 2 – β-глінозем; 3 – розплав сірки; 4 – корпус; 5 – устійка

Оскільки акумулятор працює за високих температур, то активні речовини знаходяться у рідкому стані. Електродні процеси визначаються рівняннями

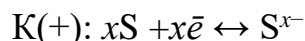
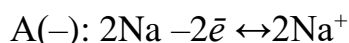
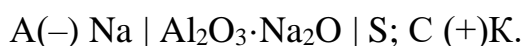


Схема сірчано-натрієвого акумулятора має вигляд



*Електричні та експлуатаційні характеристики сірчано-натрієвого акумулятора:* теоретична енергоємність 795 Вт·год/кг; питома енергоємність ~ 300-350 Вт·год/кг; ЕРС 2,1 В; робоча температура +300 °С.

До переваг сірчано-натрієвого акумулятора можна віднести високі питомі характеристики, невелику вартість, не дефіцитність застосовуваних матеріалів, простота заряду.

Широкого застосування ці акумулятори на практиці не мають, не дозволяє корозія герметизуючих оболонок. Також широке виробництво сірчано-натрієвих акумуляторів стримують матеріалознавчі проблеми, що включають вибір конструкційних матеріалів, здатних витримувати хімічну активність електродних мас та продуктів електродних реакцій за високих температур. Крім того, висока робоча температура і пов'язана з нею небезпека займання натрію та сірки, вимагає дотримання заходів безпеки при експлуатації.

*Літій-іонний акумулятор* є одним з найперспективніших видів акумуляторів. Спроби розробити літійові джерела струму, що перезаряджаються, робились ще в 80 роки, але були невдалими через неможливість забезпечення прийнятної рівня безпеки при поводженні з ними. Виробники батарей постаралися використати літій у вигляді іонів. Дослідження у спробі створити безпечне джерело струму на основі літію привели до заміни нестійкого металевого літію в акумуляторі на сполуки, які вміщують разом з основними компонентами (вугіллям або оксидів перехідних металів) іони літію (рис. 7.7). Таким чином вдалося отримати усі корисні електрохімічні якості, не зв'язуючись з металевою формою.

У літій-іонних елементах іони літію пов'язані молекулами інших матеріалів. Найбільш популярними матеріалами для створення літій-іонних акумуляторів нині є графіт і літійкобальтоксид (LiCoO<sub>2</sub>). У такому джерелі струму в ході заряду-розряду іони літію переходять з одного електроду в інший і навпаки.

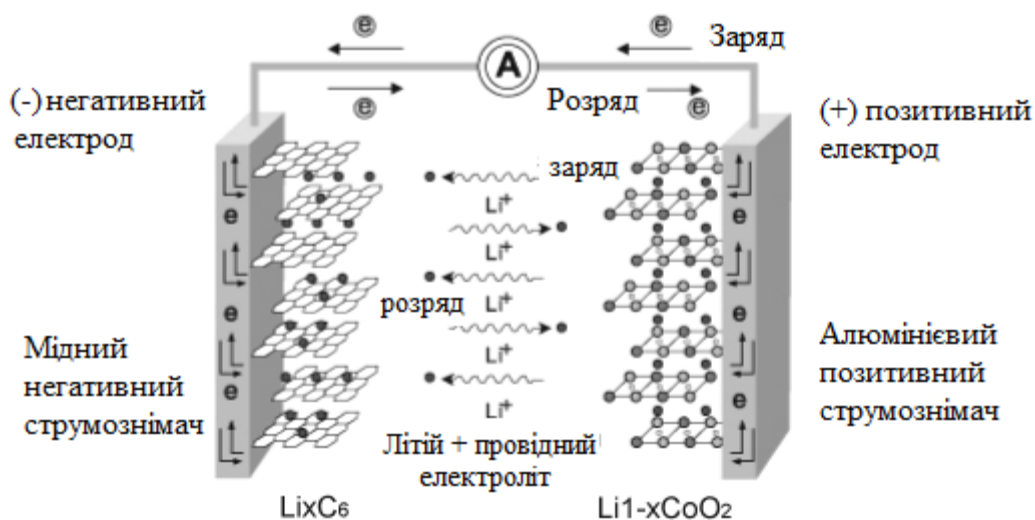


Рис. 7.7. Загальна схема літій-іонного акумулятора

Спочатку в якості негативних пластин застосовувався металевий літій, потім – кам'яновугільний кокс. Надалі став застосовуватися графіт. Позитивні електроди літій-іонних акумуляторів створюються виключно з літірованих кобальт або нікель оксидів та з літій-манганових шпінелів. Нині в якості катодних матеріалів все частіше застосовуються матеріали на основі змішаних оксидів або фосфатів. Показано, що акумулятори з катодами із змішаних оксидів досягаються найкращих характеристик. Освоюються і технології покриттів поверхні катодів тонкодисперсними оксидами.

У наступний час літій-іонний акумулятор складається з електродів: катодного матеріалу на алюмінієвій фользі і анодного матеріалу на мідній фользі, розділених просоченими електролітом губчастими сепараторами. Для забезпечення безпеки і довговічності, кожен пакет електродів поміщено в герметичний корпус, катода і аноди приєднано до клем-струмознімачів. Корпус має запобіжний клапан, що скидає внутрішній тиск при аварійних ситуаціях і порушенні умов експлуатації. При дотриманні цих заходів, можливість утворення металевого літію на поверхні електродів в ході експлуатації, практично усунена.

При заряді літій-іонного акумулятора відбуваються електрохімічні реакції

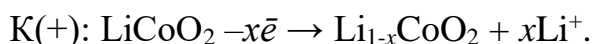
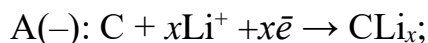


Схема літій-іонного акумулятора має вигляд



Залежно від електрохімічної схеми літій-іонні акумулятори показують наступні *електричні та експлуатаційні характеристики*: енергетична щільність 110-230 Вт·год/кг; внутрішній опір 5-15 мОм/А·год; число циклів заряд/розряд до втрати 20 % ємності 1000-5000; час швидкого заряду 15-60 хв; саморозряд при кімнатній температурі 3 % в місяць; струм навантаження

відносно ємності ( $C$ ): постійний – до 65  $C$ , імпульсний – до 500  $C$ ; ЕРС – 3,7 В; діапазон робочих температур  $-20 \div +65$  °С.

Літій-іонні акумулятори мають значні переваги серед інших акумуляторів: високу енергетичну щільність; низький саморозряд; відсутність ефекту пам'яті; не вимагають обслуговування. Однак, головною їх перевагою є значні значення енергетичної ємності на одиницю маси, що дозволяють зменшити вагу та розміри джерела струму.

Виробники безперервно удосконалюють технологію літій-іонних акумуляторів. Йде постійний пошук і вдосконалення матеріалів електродів і складу електроліту. Паралельно робляться зусилля для підвищення безпеки літій-іонних акумуляторів як на рівні окремих джерел струму, так і на рівні електричних схем.

*Літій-полімерний акумулятор* – це остання новинка в літійовій технології. Анод відокремлений від катода полімерною перегородкою, композитним матеріалом, таким як поліакрилонітрил, який містить літйєву сіль. В результаті стає можливим спрощення конструкції елемента, оскільки будь-який витік гелеподібного електроліту неможливий.

Таким чином, при однаковій питомій щільності, літій-полімерні батареї оптимальної форми можуть зберігати більше енергії, чим аналогічні літій-іонні. Це досягається за рахунок заповнення "мертвих" об'ємів у кутах відсіку, які залишились невикористаними у разі застосування циліндричної батареї.

Переваги літій-полімерних елементів: екологічно безпечні; низька ціна; велика щільність енергії цього типу елемента; низький саморозряд; товщина елементів до 1 мм; можливість отримувати дуже гнучкі форми; мала вага.

Однак, поряд із значними перевагами літій-полімерний акумулятор має і недоліки: не може віддавати великі струми розряду; не призначений для роботи в діапазоні низьких температур.

Незважаючи на досягнення у виробництві сучасних хімічних джерел струму, за останнє десятиріччя темпи їх удосконалення значно відстають від прогресу в розвитку об'єктів їх використання. Така ситуація у виробництві акумуляторних батарей вимагає активізації досліджень у підвищенні питомих електричних характеристик існуючих накопичувачів енергії та розробки нових акумуляторів, здатних задовольняти сучасні потреби.

**7.5 Паливні елементи.** Паливні елементи – це гальванічні елементи, у яких обидва електроди інертні, а активні речовини вступають в ОВР на електродах.

Класифікація паливних елементів

- а) за робочою температурою
  - високотемпературні ( $t = 600-650$  °С), в яких використовуються розплави солей;
  - середньотемпературні ( $t = 200$ °С) (воднево-кисневі елементи Бекона);
  - низькотемпературні ( $t = 200$  °С).
- б) за типом електроліту
  - лужні;



- кислотні.
- в) за агрегатним станом електроліту
- рідкі;
- тверді;
- електроліт у мембранах.

Найбільш широко застосовується воднево-кисневий паливний елемент (рис. 7.8).

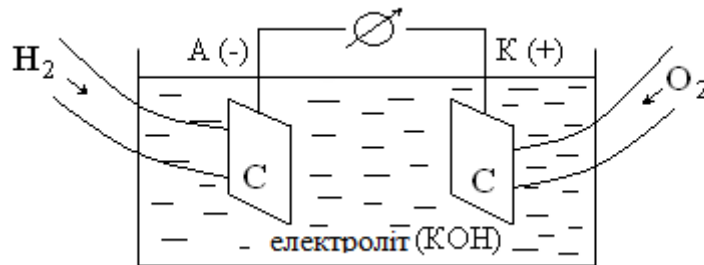
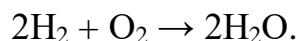


Рис. 7.8 Воднево-кисневий паливний елемент

Електролітом елемента служить розчин KOH. Електроди виготовлені з порошку вугілля. Для збільшення пористості електродів до їх складу додають порофор – речовину, яка при високих температурах розкладається на газоподібні продукти, що сприяє утворенню пор



З метою прискорення електродних реакцій в матеріал електрода вводять частинки каталізатора: Pt, Pd, Co, Ni, Ag. До анода підводиться відновник H<sub>2</sub>, до катода – окисник O<sub>2</sub>. Сумарне рівняння реакції



Електродні процеси

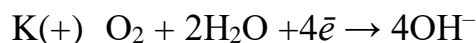


Схема гальванічного елемента:



ЕРС = 1,5 В. При роботі катода побічно утворюється H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а це знижує ЕРС.

Зазвичай в паливних елементах в якості окисника використовують O<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а відновниками є H<sub>2</sub>, вуглеводні, метанол гідразин N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Основні відмінності паливних елементів від звичайних гальванічних елементів

- необмежена кількість активної речовини, гази можна нагнати необмежено довго;
- не виділяються шкідливі речовини;
- не можуть працювати без допоміжних пристроїв для підведення і відведення речовин, для регулювання температури.

Батарея паливних елементів називається електрохімічним генератором (ЕХГ). В даний час створені ЕХГ потужністю до 1000 кВт.

Перше застосування паливні елементи знайшли в космосі. Їх перевагами є відсутність шкідливих викидів, скорочення втрат при передачі енергії. Одна з найбільш перспективних галузей застосування паливних елементів в майбутньому – використання в якості джерела в електромобілях. Недоліком електромобілів на паливних елементах є їх висока вартість, необхідність попереднього підігріву перед початком роботи.

## Тема 8

### КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ ТА МЕТОДИ ЗАХИСТУ ВІД НЕЇ

8.1 Класифікація корозійних процесів

8.2 Хімічна корозія

8.3 Електрохімічна корозія

8.4 Методи захисту металів від корозії

**8.1 Класифікація корозійних процесів.** Металеві матеріали – метали і сплави на основі металів, приходячи в зіткнення з навколишнім середовищем (газоподібним чи рідким), зазнають процесу руйнації. Причина цього руйнування лежить в хімічній взаємодії: метали вступають в ОВР з речовинами, що знаходяться в навколишньому середовищі, і окислюються. Мимовільне руйнування металевих матеріалів, що відбувається під хімічним впливом навколишнього середовища, називається корозією (від латинського слова "corrodere" – роз'їдати). Корозія приносить величезну шкоду. У промислово розвинених країнах щорічно збитки через корозію складають 5-10 % національного доходу. Основні втрати від корозії пов'язані не тільки з неповоротною втратою металу, а і з псуванням виробів, спричиненої корозією. Витрати на ремонт або заміну деталей суден, автомобілів, приладів у багато разів перевищують вартість металу, з якого вони виготовлені. Боротьба з корозією представляє важливу народногосподарську проблему. Тому на боротьбу з корозією витрачаються великі кошти.

Існують різні класифікації корозійних процесів.

*I. Класифікація металів за корозійною стійкістю*

– за положенням металу в таблиці Д. І. Менделєєва;

– за величиною стандартного електродного потенціалу.

*Класифікація металів за корозійною стійкістю в залежності від положення металу в таблиці Д. І. Менделєєва*

– метали I та II груп головної підгрупи найменш стійкі до корозії. На повітрі поверхня цих металів покривається плівкою, що складається з  $\text{MeO}$ ,  $\text{Me(OH)}_2$ ,  $\text{MeCO}_3$ ;

– метали II групи побічної підгрупи (Zn та ін.) більш стійкі до корозії. На їх поверхні утворюється тонка, але міцна плівка оксидів;

– метали Al, Fe, Co, Ni, а також побічна підгрупа V групи (Nb, Ta) і VI групи (Cr, Mo, W) відносяться до металів, що легко пасивуються. На їх поверхні утворюється плівка оксидів, що володіє захисними властивостями;

– метали IV групи побічної підгрупи (Sn та ін.) порівняно стійкі метали;

– найбільш стійкі до корозії благородні метали Au, Ag та метали платинової групи: Ru, Rh, Pd, Os, Ir.

*Класифікація металів за їх корозійною стійкістю в залежності від величини стандартного електродного потенціалу металу*

–  $E^0 < -0,415$  В. Метали підвищеної нестабільності. Кородують навіть в нейтральних водних середовищах, що не містять  $\text{O}_2$  (метали від початку ряду напруги: Na, Mg, Zn до кадмію Cd).

–  $-0,415 \text{ В} < E^0 < 0 \text{ В}$ . Метали нестабільні. Стійкі тільки в нейтральних середовищах в присутності  $\text{O}_2$ . Кородують в кислих середовищах (Cd, Ni, Sn) навіть у відсутності  $\text{O}_2$ .

–  $0 \text{ В} < E^0 < +0,815 \text{ В}$ . Метали проміжної стабільності. Стійкі в нейтральних і кислих середовищах у відсутності  $\text{O}_2$  (Bi, Cu, Ag). Кородують в нейтральних і кислих середовищах у присутності  $\text{O}_2$ .

–  $+0,815 \text{ В} < E^0 < +1,23 \text{ В}$ . Метали високої стабільності. Кородують в нейтральних середовищах навіть у присутності  $\text{O}_2$  (Pd, Ir, Pt).

–  $E^0 > +1,23 \text{ В}$ . Метали повної стабільності. Кородують в кислому і нейтральних середовищах навіть у присутності  $\text{O}_2$ . Можуть розчинятись в розчинах комплексоутворювачів (Au).

## II. Класифікація корозійних процесів по виду поразок

- загальна;
- місцева;
- межкристалітна;
- ниткоподібна.

Загальна корозія може бути рівномірною і нерівномірною (рис. 8.1).



Рис. 8.1. Види загальної корозії

При рівномірній корозії шар корозійного пошкодження має однакову товщину.

При нерівномірній корозії шар корозійного пошкодження має різну товщину.

Місцева корозія – інтенсивне руйнування металу на окремих ділянках: плямами (широкі, неглибокі), виразками (неширокі, глибокі), пітинг – точкова корозія (вузькі, глибокі) (рис. 8.2).

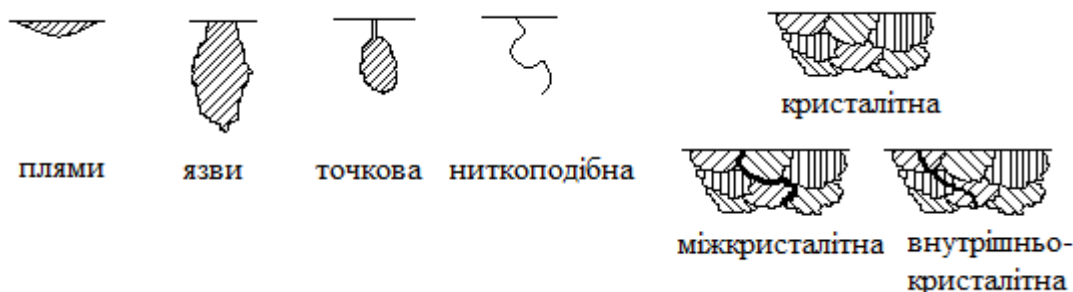


Рис. 8.2. Види місцевої корозії

Кристалітна корозія або корозійне розтріскування спостерігається для деталей під механічною напругою. При цьому зовні сліди корозії можуть не спостерігатися. Характерна для хромо-нікелевих сплавів (при температурах  $500-800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), алюмінієвих сплавів, нікелевих сплавів. Кристалітна корозія

поділяється на: внутрішньокристалітну корозію – розтріскування по зернам кристалів; межкристалітну корозію – розтріскування між зернами кристалів.

*Ниткоподібна (виборча) корозія* спостерігається для сталі під шаром неметалевих покриттів.

III. *Класифікація корозійних процесів за механізмом протікання*

– хімічна;

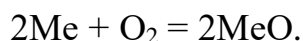
– електрохімічна.

**8.2 Хімічна корозія.** *Хімічна корозія* – це корозія у відсутність електроліту, що проходить при високих температурах. Це процес руйнування металу під впливом зовнішнього середовища, що йде без виникнення електричного струму. Вперше пояснення механізму хімічної корозії дав у 1836 р. М. Фарадей, який встановив, що при взаємодії металу з киснем на його поверхні утворюється оксидна плівка. Ця плівка при деяких умовах захищає метал від подальшого ураження агресивним середовищем.

За умовами протікання хімічна корозія поділяється на газову (корозія в газах) та в середовищі неелектроліту.

*Газова корозія* виникає при підвищених температурах, коли конденсація вологи на поверхні металу неможлива (деталі двигунів внутрішнього згоряння, вихлопна труба автомобіля, лопатки газових турбін та ін.) В результаті газової корозії на поверхні металу утворюються сполуки: оксиди, сульфіді і т.д.

Зазвичай теорію хімічної корозії викладають на прикладі взаємодії металів з киснем. При високих температурах молекула кисню адсорбується на поверхні металу. В результаті цього послаблюється зв'язок атомів в молекулі кисню, вона дисоціює, і атоми кисню відтягують електрони від атомів металу. Настає стадія хімічної адсорбції, на поверхні металу утворюються зародки сполук метал-кисень і потім поверхня металу покривається плівкою оксиду



В залежності від товщини плівки підрозділяються на тонкі (до 40 нм), середні (40-50 нм) і товсті (понад 50 нм).

Якщо метал має змінну валентність, то зазвичай на його поверхні спочатку утворюється оксид з найменшим ступенем окиснення металу, а потім з більшим (рис. 8.3).

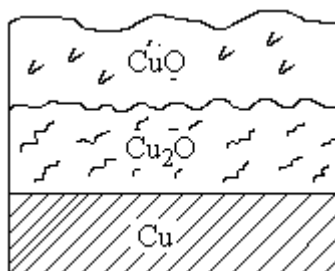


Рис. 8.3. Будова окалини міді

Піллінг і Бедворж сформулювали умови, за яких на металах утворюються суцільні плівки, що здатні перешкоджати подальшому окисненню металу: молекулярний об'єм оксиду металу ( $V_{MeO}$ ) повинен бути більше обсягу металу ( $V_{Me}$ ), витраченого на утворення оксиду, тобто якщо  $V_{MeO}/V_{Me} > 1$  – утворюється суцільна плівка. Наприклад, для  $Al_2O_3$  це співвідношення = 1,31;

$V_{MeO}/V_{Me} < 1$  – утвориться несучільна плівка. Наприклад, для  $K_2O$  це співвідношення дорівнює 0,48.

Оптимальним є співвідношення  $1 < V_{MeO} / V_{Me} < 2,5$ . Якщо відношення  $V_{MeO}/V_{Me}$  сильно відрізняється від 1, то відбувається спучування і відшарування плівки.

На швидкість газової корозії впливають природа металу, склад газового середовища, тиск, температура. Зазвичай з зростанням температури швидкість корозії зростає. Тиск кисню робить великий вплив на швидкість корозії. З підвищенням тиску газу швидкість корозії збільшується до певної межі, а потім різко зменшується. Це явище отримало назву високотемпературної пасивації. Воно пов'язане з утворенням міцної захисної плівки на поверхні металу (рис. 8.4).

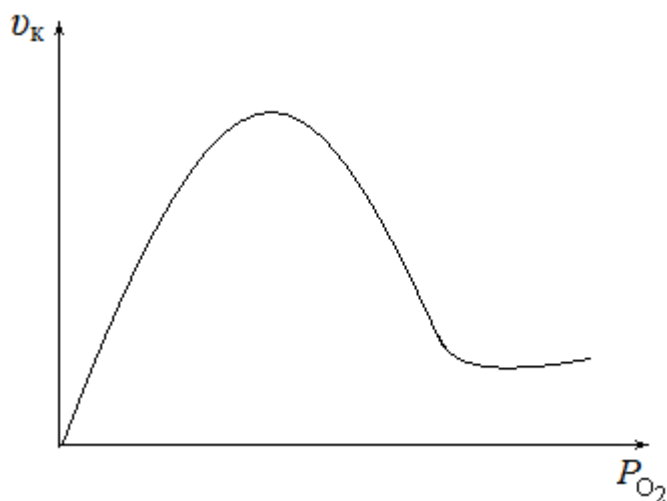
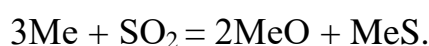
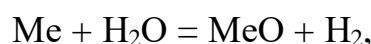
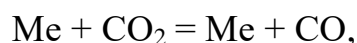
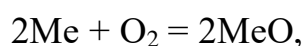


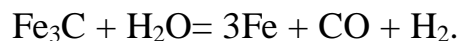
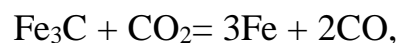
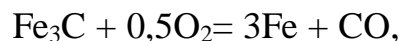
Рис. 8.4. Вплив парціального тиску газу на швидкість газової корозії

В залежності від складу газового середовища при високих температурах метали можуть взаємодіяти з  $O_2$ , парами  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$

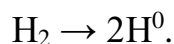
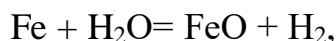


Швидкість цих реакцій залежить від природи металу. Основні випадки газової корозії.

*Зневуглицювання* (декарбюрізація) сталі відбувається при нагріванні в атмосфері, що містить  $O_2$ , пари  $H_2O$ ,  $CO_2$ . В результаті цього сталь стає менш міцною



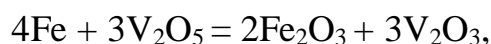
*Наводнення сталі* – проникнення водню в сталь, відбувається, коли у всередину сталі проникають атоми водню. Можливо тільки за високих температур, тому тільки за таких умов відбувається дисоціація молекули  $H_2$  на атоми. В результаті цього сталь стає крихкою, різко зменшується пластичність, міцність. Приклади хімічної взаємодії



*Ванадієва корозія* сталевих деталей відбувається в тому випадку, якщо в продуктах згоряння палива міститься оксид ванадію  $V_2O_5$ . Має місце у випускному тракті автомобільного двигуна. Зола з оксидом ванадію потрапляє на поверхню сталевих деталей і сприяє підвищенню швидкості корозії, тому оксид ванадію здатний розчиняти захисні оксидні плівки на залізі:



а також здатний окислювати залізо:



Таким же чином  $V_2O_5$  сприяє корозії нікелю та хрому, сплави яких використовуються в автомобілебудуванні.

*Хімічна корозія металів у середовищі неелектроліту* – це корозія в органічних і нафтових маслах, середовищах гарячої сірки S і бромної води, розплавах металів. Рідкий бром викликає посилену корозію великого числа металів. Стійкі в ньому лише Fe, Pb, Pt, Au. У розплаві сірки кородують з утворенням сульфідів металів практично всі метали, окрім алюмінію і титану. Утворені в результаті корозії плівки сульфідів не міцні і не захищають надалі метал від дії сірки. Загальний знос деталей автомобіля прямо пропорційний вмісту сірки в паливі.

**8.3 Електрохімічна корозія.** *Електрохімічна корозія* – це процес руйнування металів в середовищі електролітів, що супроводжується появою електричного струму. Механізм електрохімічної корозії полягає в утворенні на поверхні металу мікрогальванічних елементів. До електрохімічної корозії відносяться всі випадки корозії у водних розчинах. В результаті

електрохімічної корозії окиснення металу приводить як до утворення нерозчинних оксидів (наприклад, іржі), так і до переходу металу в розчин у вигляді іонів. Вперше теорію про електрохімічну корозію висловив в 1830 р. Рів, який виявив, що в місцях контактів двох різних металів відбувається більш швидко їх розчинення, ніж у зразках чистих металів.

При утворенні мікрогальванічного елемента в місцях контактів двох різних металів анодом буде той метал, який стоїть у ряду напруг вище. Метал, який стоїть у ряду напруг нижче, буде інертним катодом, на його поверхні будуть відновлюватися іони з корозійного середовища (рис. 8.5).

У воді зазвичай міститься розчинений кисень, здатний до відновлення ( $O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$ ) та іони водню, також здатні до відновлення ( $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ ). Розчинений кисень і іони водню – найважливіші окиснювачі, які викликають електрохімічну корозію металів. Розчинений у воді або нейтральному водному розчині кисень може окислити ті метали, потенціал яких менше, ніж 0,8 В. Іони водню, що знаходяться у воді і в нейтральних водних середовищах, можуть окислити тільки ті метали, потенціал яких менше, ніж  $-0,41$  В.

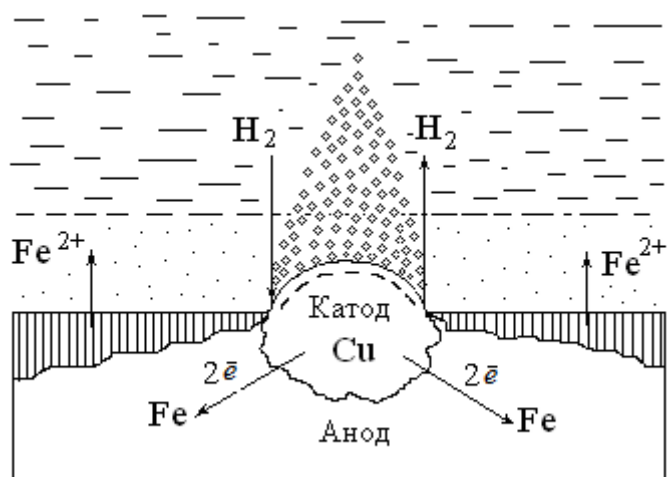
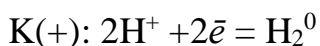
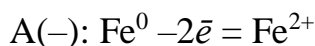
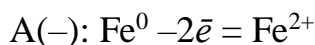


Рис. 8.5. Схема корозії заліза з включенням міді

*Приклад 1.* Реакції, які протікають при електрохімічній корозії заліза у кислому середовищі ( $H_2SO_4$ ),  $pH < 7$

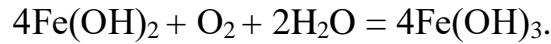


*Приклад 2.* Реакції, які протікають при електрохімічній корозії заліза у нейтральному середовищі ( $H_2O + O_2$ ),  $pH = 7$





У розчині  $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$ ,



Існує класифікація електрохімічної корозії за умовами протікання: атмосферна, контактна, при різному доступі  $\text{O}_2$ , ґрунтова, морська, фреттінг (сумісна дія агресивного середовища та сил тертя), кавітація (ударний вплив корозійної середовища, що руйнує захисні плівки на металі), електрокорозія під дією блукаючих струмів.

Види електрохімічної корозії.

*Атмосферна корозія* – це корозія металів у вологому повітрі при звичайних температурах (рис. 8.6).

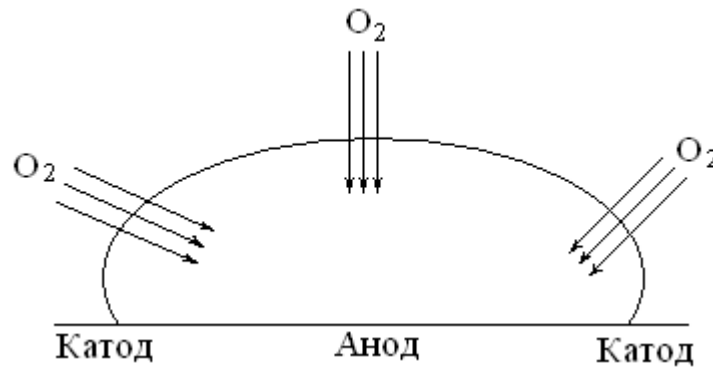


Рис. 8.6 Схема корозії заліза під краплею води

Поверхня металу, що знаходиться у вологому повітрі, буває покрита водою, що містить різні гази, і, в першу чергу, кисень. Ділянки контакту  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і металу стають катодами, ділянки металу, покриті вологою і недоступні для  $\text{O}_2$  – анодом. Швидкість атмосферної корозії залежить від температури, вологості повітря, механічного навантаження, рН середовища.

*Електрохімічна корозія при різному доступі кисню* спостерігається в тих випадках, коли деталь знаходиться в розчині, але доступ розчиненого кисню до різних її частинах неоднаковий. При цьому ті частини металу, доступ кисню до яких мінімальний, кородують значно сильніше тих частин, доступ кисню до яких більше. Різний доступ кисню до поверхні металу може бути причиною електрохімічної корозії в ґрунті (рис. 8.7).

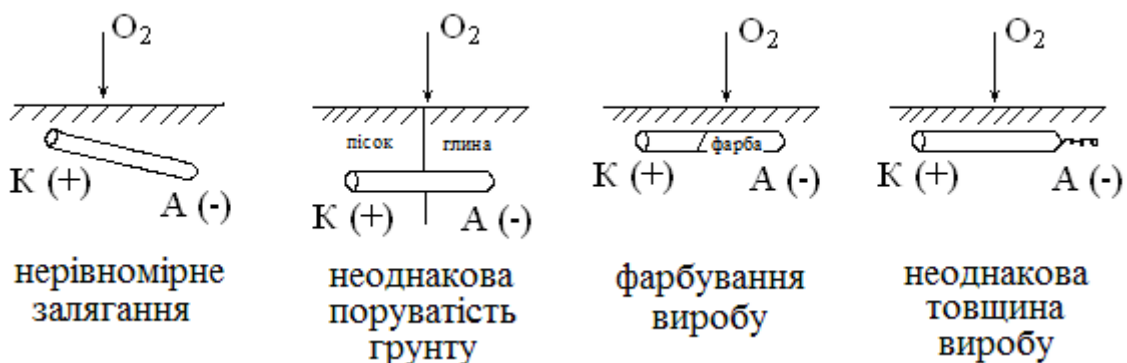


Рис. 8.7. Виникнення корозійних пар при нерівномірній аерації в ґрунті

Часто відбувається спільна хімічна і електрохімічна корозія. Так, наприклад, у двигунах автомобілів при невисоких температурах конденсується вода, в якій розчиняється  $\text{SO}_2$  і  $\text{SO}_3$  (продукти згоряння палива) і протікає електрохімічна корозія в кислому середовищі.

*Контактна корозія* виникає, коли два метали з різними потенціалами торкаються один з одним у водному середовищі, або при наявності вологи (зварний шов, порушення цілісності захисного металевого покриття). Метали поляризують один одного; метал з меншим потенціалом поляризується анодно, і швидкість його корозії поблизу місця контакту різко зростає. Наприклад, у контактних парах

(+) Fe / Zn (-) – кородує Zn,

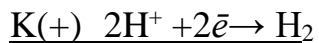
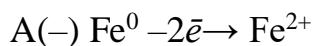
(+) Fe / Ni (-) – кородує Fe,

(+) Fe / Cu (-) – кородує Fe.

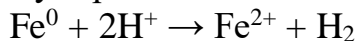
В останньому випадку Fe кородує швидше, ніж у контактній парі Fe / Ni.

Приведемо рівняння корозії металів на прикладі контактної корозії пари Fe / Cu у різних середовищах.

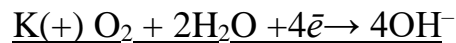
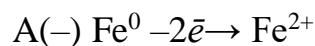
Кисле середовище



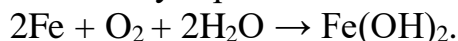
Сумарно:



Нейтральне середовище



Сумарно:



Продукти корозії: у кислому середовищі – сіль електрохімічно активного металу; в лужному середовищі – гідроксид електрохімічно активного металу. У лужному середовищі корозія металів найчастіше не протікає, тому вже в нейтральному середовищі утворюються іони  $\text{OH}^-$  і рівновага катодної реакції зміщується вліво при збільшенні концентрації  $\text{OH}^-$ -іонів.

Найбільш сприятливі умови протікання електрохімічної корозії: контакти металів, неоднорідність захисних покриттів і оксидів, відмінність у внутрішніх напруженнях, неоднорідність концентрацій рідкої фази, неоднорідність нагрівання, щілині та зазори.

За впливом кислотності розчину (рН середовища) на процес електрохімічної корозії всі метали поділяють на три основні групи, кожна з якої має свій вид залежності (рис. 8.8).

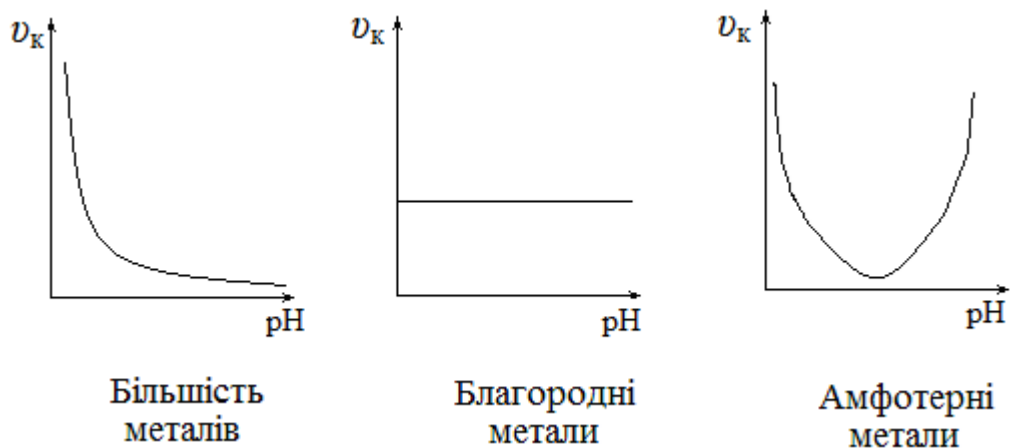


Рис. 8.8. Залежність швидкості корозії від рН середовища

1. Метали малостійкі в кислотних розчинах, але стійкі в нейтральних та лужних середовищах – Ni, Cd, Fe, Mg, Cu, Mn.

2. Метали з високою корозійною стійкістю в кислих, нейтральних і лужних середовищах, такі як Ag, Au, Pt, Pd та інші. Швидкість їх корозії не залежить від рН розчину.

3. Метали, що стійкі в розчинах близьких до нейтральних, але руйнуються в лужних і кислотних через амфотерність – Zn, Al, Sn, Pb. Наприклад, для цинку та алюмінію у кислотах утворюються катіони  $Zn^{2+}$  і  $Al^{3+}$ , а в лугах – аніони  $ZnO_2^{2-}$  і  $AlO_2^-$ .

Подібні залежності швидкості корозії мають місце при відсутності окиснювачів та інших іонів, що утворюють захисні шари на металах.

**8.4 Методи захисту металів від корозії.** Виділяють три основні підходи, що обумовлюють захист металевих виробів від корозії

- вплив на метал;
- вплив на агресивне середовище;
- урахування особливостей конструювання металевих виробів.

*Вплив на метал як засіб захисту металів від корозії* включає: легування, нанесення металевих і неметалевих покриттів, електрохімічний захист.

*Легування* – це основний засіб захисту металів від хімічної корозії, проте застосовується і при електрохімічній корозії. Легуючі добавки в невеликих кількостях покращують захисні властивості основних металів. Підвищення корозійної стійкості зазвичай зумовлено одним з таких чинників:

– іони легуючого компонента впроваджуються в ґрати оксидів основного металу і зміцнюють їх, якщо  $R_{\text{лег.іона}} < R_{\text{осн.іона}}$  ( $R$  – радіус іона). Оскільки решітка оксиду ущільнюється, то дифузія іонів основного металу ускладнена;

– легуюча добавка утворює на поверхні металу свій шар оксидів, що володіє підвищеними в порівнянні з основним металом захисними властивостями. Наприклад, сплав Fe і Al, що містить 6 % Al, не корозійностійкий, а при вмісті Al, рівному 14 %, на поверхні сплаву утворюється міцна біла захисна плівка  $Al_2O_3$ ;

– утворюються подвійні оксиди основного металу і легуючого компонента:  $MeO \cdot Me_2^*O_3$ ;  $MeO \cdot Me_2^*O_4$ . Ці оксиди мають значно більш високу захисну здатність, ніж оксиди кожного металу окремо. Наприклад, високими захисними властивостями володіють оксиди:  $Fe \cdot Cr_2O_4$ ;  $Ni \cdot Fe_2O_4$ ;  $Ni \cdot Cr_2O_4$ .

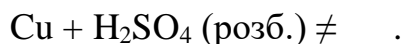
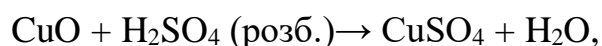
Основний конструкційний матеріал в даний час – залізо. Сплав заліза з легуючими добавками Хрому, Нікелю і Молібдену є основою всіх нержавіючих сталей. Введення добавок Al до заліза підвищує його стійкість до впливу хімічної корозії. Введення Силіцію при концентрації більше 10 % підвищує стійкість до дії кислот, введення 0,1-0,5 % Купруму збільшує корозійну стійкість в агресивних середовищах, добавка Цирконі істотно знижує крихкість заліза при низьких температурах.

*Захисні покриття.* Для захисту від хімічної та електрохімічної корозії застосовують металеві й неметалеві покриття. Перед нанесенням покриття необхідно очистити поверхню металу, щоб забезпечити зчеплення між основою і покриттям. Зазвичай в якості забруднень на поверхні металу виступають жири та оксиди металів.

Домішки видаляються механічною обробкою з застосуванням тонких абразивів для знищення дефектів поверхні, знежирення, травлення, фосфатування.

*Знежирення* необхідно для видалення з поверхні металу жирів мінерального і тваринного походження. Жири мінерального походження (мастило, смоли, парафін) видаляються хлоровані вуглеводневими розчинниками ( $C_nH_{2n+1}Cl$ ). Жири тваринного походження видаляються за допомогою лугів або солей лужних металів, з якими жири утворюють розчинні в теплій воді сполуки.

*Травлення* служить для видалення з поверхні металів товстих, нетривких, неоднорідних, не захищених від корозії плівок оксидів металів (окалина), що утворюються в процесі прокатки і термічної обробки металів. Для травлення в промисловості застосовують сульфатну, хлоридну, фосфатну і фторидну кислоти. Причому кислота не повинна реагувати з самим металом. Наприклад,



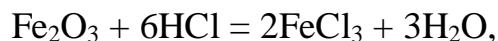
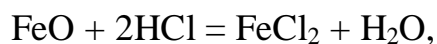
Щоб запобігти корозії основного металу кислотою, в неї вводять інгібітори. Для розчинів HCl і  $H_2SO_4$  інгібітором є NaCl.

Аніони можна розташувати у *ряд напруги аніонів*, у якому швидкість корозії металів зменшується зліва направо в умовах присутності аніонів у корозійному середовищі

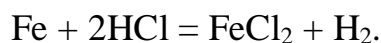


Іони  $CO_3^{2-}$  і  $PO_4^{3-}$  є інгібіторами корозії металів.

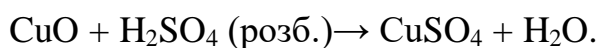
У промисловості для травлення залізних виробів застосовують в основному HCl і  $H_2SO_4$ . Приведемо як приклад травлення стали хлоридною кислотою



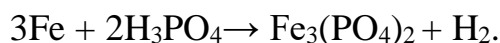
Крім того відбувається і часткова взаємодія заліза з HCl



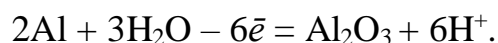
Мідні сплави краще травити в сульфатній кислоті, тому що не відбувається розчинення металу, не виділяються шкідливі домішки, реакція проходить швидко



*Фосфатування* – це метод захисту металів від корозії, при якому проводять обробку поверхні металу ортофосфатною кислотою з утворенням сольовий плівки з нерозчинних фосфатів Fe. Така плівка має гарну адгезію до металу, але є пористою. Тому поверх неї необхідно наносити лакофарбове покриття. Один з варіантів взаємодії заліза з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  приводить до утворення середньої солі  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$



*Оксидування (анодування)* – створення на поверхні металу захисної плівки оксидів, застосовується в промисловості для сплавів Al. Природна захисна плівка оксидів на поверхні Al не є достатньою для його захисту від корозії. Зазвичай оксидування сплавів алюмінію проводять в розчинах сульфатної кислоти. Оксид утворюється на поверхні

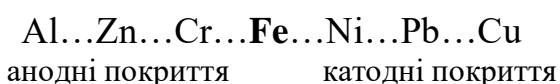


Плівка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в таких розчинах надійно захищає алюміній від корозії, має гарну адгезію, легко забарвлюється в різні кольори.

*Захисні металеві покриття* у виробничих умовах наносять наступними способами

- гальванічним;
- зануренням виробу в розплав металу при високих температурах;
- плакуванням: спільної прокатної, гарячої пресою або нагрівом під тиском металів, один з яких виконує роль захисного покриття;
- запиленням, тобто нанесенням розплавленого металу на поверхню конструкції, що захищається за допомогою струменя стиснутого повітря або газу.

Металеві покриття бувають анодними і катодними, що визначається відносним розташуванням металів в ряду. Наприклад, захисні металеві покриття для заліза



Розглянемо основні види металевих покриттів, застосовуваних у промисловості.

*Цинкові захисні покриття* використовують для захисту заліза і його сплавів від атмосферної корозії в прісній воді. Автомобільні кузова, виготовлені з оцинкованого листа, служать в 4-6 разів довше звичайних.

*Хромові захисні покриття* мають високу хімічну стійкість і опір механічному зносу. Зазвичай хром наноситься на шар міді і нікелю. Потрійне покриття застосовується для хромування блискучих частин автомобілів і циліндрів внутрішнього згорання.

*Мідні захисні покриття* в чистому вигляді не рекомендуються для захисту заліза і сталі від корозії, тому що мідь не захищає залізо від електрохімічної корозії. Найбільш часто мідні покриття використовують в якості проміжних шарів при захисно-декоративному хромуванні, цинкуванні, нікелюванні сталі. Це обумовлено хорошою адгезією електрохімічних обложеної міді з більшістю металів.

*Кадмійовані захисні покриття* відрізняються високою пластичністю. Вони наносяться на різьбові з'єднання. Дуже отруйні, тому мають обмежене застосування. Дані покриття застосовують в умовах морської корозії.

*Нікельовані захисні покриття* стійкі в розчинах лугів і органічних кислот. Їх застосовують для покриття зовнішніх частин автомобілів (бамперів і т.д.), велосипедів та ін.

*Алітйовані захисні покриття* крім Al включають добавку 2-6 % Si. Застосовують для виготовлення вихлопних труб автомобілів, літаків та ін.

*Лудіння* – покриття сталі оловом, застосовується для захисту від корозії в органічних і харчових середовищах. В автомобілебудуванні використовують лудіння алюмінієвих поршнів для захисту від корозії і поліпшення змащувальних властивостей.

*Свинцеві захисні покриття* застосовують для запобігання сталі від впливу сульфатної кислоти та інших сірчистих сполук, для захисту від радіації. Вони шкідливі для здоров'я людини.

*Захисні неметалічні покриття:* лакофарбові, полімерні, емалі, мастила, фосфатовані, оксидування (анодування). Переваги неметалічних покриттів: дешевизна, відносна простота нанесення, легкість відновлення при руйнуванні покриття, сполучуваність з іншими засобами захисту, можливість отримання покриття різного кольору. Недоліки: мала термостійкість (до 150-200 °С), невисока механічна міцність, недостатня стійкість до водного середовища.

*Лакофарбові покриття* наносять за допомогою щітки методом занурення, розпилення, електрофорезу, коли заряджені частинки фарби притягуються поверхнею протилежно зарядженого виробу.

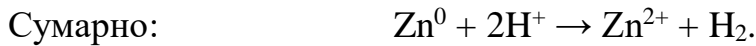
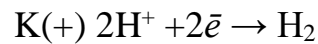
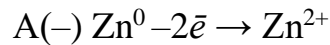
*Полімерні покриття* тефлоном, вінілпластом і т.д. мають високу корозійну стійкість в багатьох агресивних середовищах: воді, в ряді кислот і лугах.

*Емалі* – це склоподібні маси, одержані при плавленні піску, крейди, глини, польового шпату, соди, бури, фтористих солей та ін. Емалі термостійкі до 1000-1500 °С. Вони стійкі до мінеральних і органічних кислот, в газових середовищах, але руйнуються гарячими розчинами лугів і фтористих сполук.

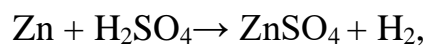
*Корозійні процеси, які протікають при порушенні цілісності захисних покриттів* розглянемо на прикладі покриттів на залізі. В залежності від виду середовища змінюється катодна реакція і природа продукту корозії.

1. Цинкове захисне покриття на залізі Fe/Zn відноситься до анодних покриттів. При порушенні цілісності анодного покриття кородує покриття.

Середовище кисле  $\text{pH} < 7$

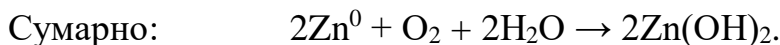
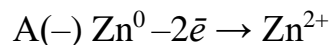


Наприклад, у середовищі  $\text{H}_2\text{SO}_4$  йде сумарна реакція корозії:



тобто продуктом корозії є сіль більш активного металу  $\text{ZnSO}_4$ .

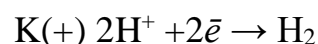
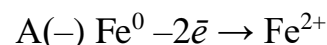
Середовище нейтральне  $\text{pH} \approx 7$



Продуктом корозії є гідроксид більш активного металу  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

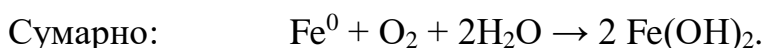
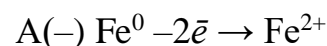
2. Нікельоване захисне покриття на залізі Fe/Ni відноситься до катодних покриттів. При порушенні цілісності катодного покриття кородує основний метал.

Середовище кисле  $\text{pH} < 7$



Продуктом корозії є сіль основного металу.

Середовище нейтральне  $\text{pH} \approx 7$



Продуктом корозії є гідроксид основного металу.

*Електрохімічний захист* здійснюється за рахунок поляризації металевої конструкції. Розрізняють катодний, анодний і протекторний захист.

*Катодний захист* здійснюється при приєднанні металевої конструкції до негативного полюса зовнішнього джерела струму. Конструкція стає катодом.

Використовується для захисту від водної та ґрунтової корозії. Не використовується для захисту від атмосферної корозії і в органічних середовищах, електропровідність яких низька. В якості анодів використовують шматки Fe.

*Анодний захист* здійснюється шляхом приєднання конструкції, що захищається, до позитивного полюсу (аноду) зовнішнього джерела струму, а допоміжний електрод (катод) – до негативного. Руйнування металу, що захищається не відбувається, тому що він переходить у пасивний стан за рахунок утворення на його поверхні оксидів і нерозчинних гідроксидів. Переваги анодного захисту металів: менше споживання електричного струму, можливість захисту на великі відстані.

*Протекторний захист* здійснюється шляхом приєднання конструкції, яка захищається до металу-протектору, що має більш електронегативний електродний потенціал. В результаті корозії протектор поступово розчиняється. Конструкція, що захищається стає катодом. Після повного розчинення протектора його необхідно замінити. В якості протектора використовують Mg, Zn та їх сплави.

Радіус дії протектора залежить від електропровідності середовища та різниці потенціалів металу і протектора. Чим вони більші, тим більше радіус дії. Для більшої ефективності протектор поміщають в наповнювач – суміш солей, що підсилюють розчинення.

Протектори застосовують для захисту від морської, річкової, ґрунтової корозії. Застосовують для захисту підводної частини суден, раніше застосовували для захисту металевих кузовів машин. Ефективність протектора залежить від вологості металу і використання захисних покриттів. Наприклад, один Mg-протектор захищає трубопровід довжиною 30 м, а забітумірований трубопровід довжиною – 8 км.

*Вплив на агресивне середовище як засіб захисту від корозії* включає

- створення інертної атмосфери. Використовується для транспортування виробів з металу;
- знекиснення агресивного середовища (деаерація) застосовується для замкнутих систем з незмінним об'ємом;
- введення в агресивне середовище інгібіторів.

*Інгібітори корозії* – це речовини, які в невеликих кількостях додаються в агресивне середовище і суттєво уповільнюють швидкість корозії. Застосовують в системах з постійним об'ємом корозійного середовища: у резервуарах систем охолодження, парових котлах, хімічних апаратах і т.д.

*Класифікація інгібіторів корозії металів за механізмом дії* включає анодні та катодні інгібітори. Анодні інгібітори повністю пригнічують корозійний процес і є більш ефективними. Катодні гальмують катодний процес і як слідство – анодний процес.

*Класифікація інгібіторів корозії металів за складом* включає органічні і неорганічні інгібітори.

*Органічні інгібітори*: піридин, аміни R-NH<sub>2</sub>, тіоспирти R-SH, тіоефіри R<sub>1</sub>-S-R<sub>2</sub>, ацетилени C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>. Механізм дії органічних інгібіторів адсорбційний,



тобто молекули органічних інгібіторів адсорбуються на поверхні металу. захищають метали від корозії в кислих середовищах.

*Неорганічні інгібітори:* хромати  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; нітрити  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$ ; борати  $\text{Na}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; фосфати  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; силікати  $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ . Неорганічні інгібітори діють в нейтральних середовищах. Механізм їх дії – вплив на анодний процес, викликаючи пасивацію металу.

*Урахування особливостей конструювання металевих виробів як засіб захисту металів від корозії* включає

- зведення до мінімуму контактів різних металів;
- використання ізоляційних прокладок;
- заміну металевих деталей на деталі з інших матеріалів;
- зменшення кількості щілин, зазорів, де може скупчуватися волога;
- урахування можливості повторного нанесення захисних покриттів.

## Тема 9 ЕЛЕКТРОЛІЗ СОЛЕЙ

- 9.1 Послідовність розрядки іонів на електродах
- 9.2 Практичне застосування електролізу
- 9.3 Закони Фарадея

**9.1 Послідовність розрядки іонів на електродах.** *Електроліз* – це сукупність процесів, що відбуваються при проходженні постійного струму через розчин або розплав електроліту, в який опущені два електроди.

Сутність електролізу полягає в тому, що до негативного електроду (катода) переміщуються позитивні іони, а до позитивного електроду (анода) негативні іони і розряджаються на них. При електролізі хімічна реакція здійснюється за рахунок енергії електричного струму, що підводиться ззовні, в той час як при роботі гальванічного елемента енергія мимовільно протікає в ньому хімічної реакції перетворюється на електричну. Тому анод має знак «+», а катод «-». Але як і раніше, на аноді протікає реакція окиснення, а на катоді – реакція відновлення.

Електроліз проводять у водному розчині або в розплаві. Розчин – це сіль, що розчинена у воді, а розплав отриманий термічним плавленням чистої солі.

Для прикладу наведемо схему електролізу розчину солі  $\text{NiCl}_2$  (анод нерозчинний):



Розглянемо черговість розрядки іонів на електродах.

*Анодні процеси* – процеси окиснення протікають на анодах різної природи, матеріал анода в ході електролізу може окислюватися. У зв'язку з цим розрізняють електроліз з інертним анодом і електроліз з активним анодом. Інертним (нерозчинним) називається анод, матеріал якого не зазнає окиснення під час електролізу (Pt, вуглець: вугілля, графіт). Активним (розчинним) називається анод, матеріал якого може окислюватися під час електролізу (виготовлений з металу).

На активному аноді спостерігається активне розчинення металу, з якого виготовлений електрод. Наприклад, розчинення мідного аноду:

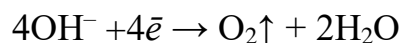


На інертному аноді черговість залежить від виду аніона (кислотного залишку). Якщо кислотний залишок не містить кисень, то він окислюється в

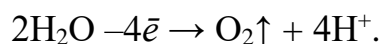
першу чергу, наприклад:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  (крім  $\text{F}^-$ ), а іон  $\text{OH}^-$  залишається в розчині. Наприклад,



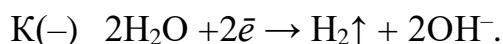
Якщо аніон кисневмісний ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), то в першу чергу розряджаються гідроксид-іони  $\text{OH}^-$  з води (якщо середа лужна):



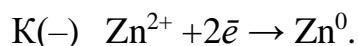
або  $\text{H}_2\text{O}$  (якщо середа нейтральна або кисла):



*Катодні процеси* – процеси відновлення, черговість яких залежить від величини потенціалу металу. А саме, якщо потенціал металу не більше стандартного потенціалу алюмінію  $E_{\text{Me}} \leq E_{\text{Al}} = -1,662 \text{ В}$ , то в першу чергу йде відновлення іонів водню  $\text{H}^+$

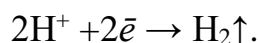


Якщо ж потенціал металу більше стандартного потенціалу олова  $E_{\text{Me}} > E_{\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}$ , то в першу чергу йде відновлення самого металу

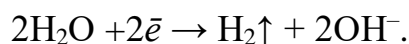


Для металів, розташованих в ряду напруг металів між  $\text{Al}$  і  $\text{Sn}$ , в кислому середовищі катодно відновлюються іони водню  $\text{H}^+$ , а в нейтральній або лужному середовищі – відновлюються іони металу.

Електрохімічне виділення водню з кислих розчинів відбувається внаслідок розряду іонів водню:

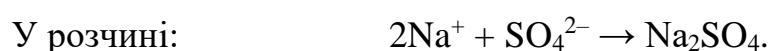
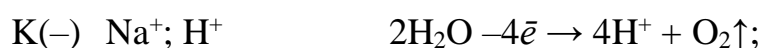


У разі ж нейтральних або лужних середовищ виділення водню є результатом електрохімічного відновлення води:



Розглянемо конкретні приклади електролізу розчинів та розплавів солей.

1. Розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (вугільний інертний анод)



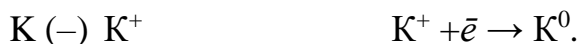
Тобто йде розряд іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  з води, а сіль тільки збільшує електропровідність розчину. Використовується в хімічній промисловості для синтезу  $\text{O}_2$  і  $\text{H}_2$ .

2. Розчин  $\text{NiCl}_2$  (активний  $\text{Ni}$ -анод).



Використовується для синтезу  $\text{Cl}_2\uparrow$  і  $\text{NaOH}$ .

### 3. Розплав $\text{KCl}$ (інертний анод)



**9.2 Практичне застосування електролізу.** Найважливіше застосування електроліз знаходить в металургійній, хімічній промисловості і в гальванотехніці.

#### 1. Отримання $\text{Mg}$ з розплаву $\text{MgCl}_2$ у металургійної промисловості:



Електроліз в металургії використовується для отримання активних металів:  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Be}$ . Для отримання  $\text{K}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  електроліз розплавів практично не застосовується через високу хімічну активність цих металів і високу розчинність в розплавлених солях.

2. *Електролітичне рафінування* – видалення домішок з металів при електролізі у металургійної промисловості. Метал, що піддається очищенню, служить анодом. При електролізі він розчиняється і у вигляді іонів металу переходить в розчин. Далі іони металу відновлюються на катоді, утворюючи осад чистого металу.

Розглянемо як приклад електрорафінування міді (рис. 9.1). Електролітом служить розчин  $\text{CuSO}_4$ , в який додають  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для збільшення електропровідності розчину.

Розчин  $\text{CuSO}_4$  (активний  $\text{Cu}$ -анод)

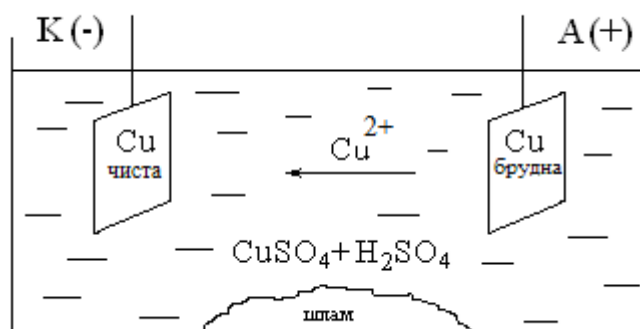


Рис. 9.1. Електрорафінування міді

Металеві домішки, що містяться в неочищеної міді, можна розділити на дві групи

1. Fe, Zn, Ni, Co – ці метали мають значно більш негативні електродні потенціали, ніж Cu. Тому вони анодно розчиняються разом з Cu, накопичуються в електроліті але не осідають на катоді. Тому електроліт періодично піддають очищенню.

2. Au, Ag, Pb, Sn – благородні метали не зазнають анодного розчинення, а в ході процесу осідають у анода, утворюючи разом з іншими домішками анодний шлам, який періодично витягають. Pb, Sn розчиняються разом з міддю, але в електроліті утворюють малорозчинні сполуки, що випадають в осад і також видаляються.

Електролітичному рафінуванню піддаються мідь, нікель, свинець, олово, срібло, золото. Нерозчинні домішки йдуть в осад, а розчинні переходять в розчин, який періодично від них очищають.

Хімічна промисловість використовує *електрохімічний синтез*.

1. *Отримання NaOH і Cl<sub>2</sub>* (рис. 9.2) при електролізі розчину NaCl (інертний анод)



В розчині  $Na^+ + OH^- \leftrightarrow NaOH$ .

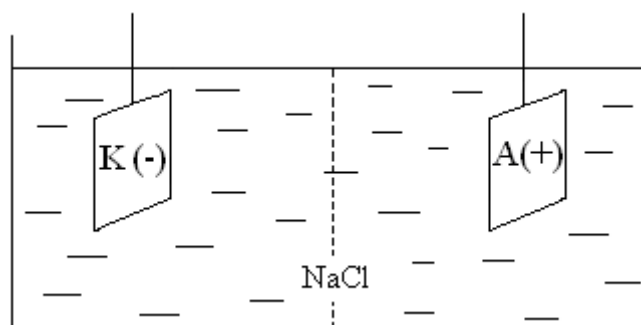


Рис. 9.2. Отримання NaOH та Cl<sub>2</sub>↑

2. *Отримання водню H<sub>2</sub>* при електролізі розчинів NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (на катоді). Використання чистої води для отримання H<sub>2</sub> і O<sub>2</sub> недоцільно через її низьку електропровідність. Тому, на практиці використовують розчини солей, кислот або лугів – розчинів з високим значенням електропровідності.

*Гальванотехніка* широко використовує електроліз. До гальванотехніки відносяться гальваностегія і гальванопластика.

*Процеси гальваностегії* – це нанесення шляхом електролізу шарів інших металів на поверхню металевих виробів для зберігання їх від корозії, для надання металевої поверхні твердості, а також в декоративних цілях (хромування, цинкування, нікелювання та ін.).

Сутність гальванічного нанесення покриттів полягає в наступному: добре очищену і знежирену деталь, що підлягає захисту, занурюють в розчин, що

містить сіль цього металу, яким його необхідно покрити, і приєднують в якості катода до кола постійного струму; при пропусценні струму на деталі осаджується шар захисного металу.

*Гальванопластика* – це процеси отримання точних металевих копій з рельєфних предметів електроосадженням металів. Гальванопластику відкрив російський академік Б.С. Якобі в 30-х роках 19 століття. За допомогою гальванопластики виготовляють матриці для пресування різних виробів: гудзиків; друкованих радіотехнічних схем та ін. До гальванопластики відносяться також інші види електрохімічної обробки поверхні металів: електрополірування, оксидування алюмінію, магнію. Оксидування являє собою анодну обробку металу, в ході якої певним чином змінюється структура поверхневої оксидної плівки. Це призводить до підвищення корозійної стійкості металу і метал при цьому набуває красивий зовнішній вигляд.

**9.3 Закони Фарадея.** З кількісного боку процес електролізу був вивчений Майклом Фарадеєм у 30-х роках XIX століття. У результаті своїх досліджень він встановив наступні закони.

*І Закон Фарадея:* маса речовини, що утворюється на електроді при електролізі пропорційна кількості електрики, що пройшла через систему і хімічним еквівалентам речовин

$$m = \frac{A \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{E \cdot I \cdot t}{96500}, \quad (9.1)$$

де  $m$  – маса речовини, що утворюється при електролізі, г;

$A$  – атомна маса речовини, г/моль;

$I$  – сила струму, А;

$t$  – час, с;

$n$  – заряд іона, який приймає участь в електрохімічній реакції;

$F$  – стала Фарадея,  $F = 96500$  Кл;

$E$  – хімічний еквівалент, який дорівнює:

$$E = \frac{A}{n}. \quad (9.2)$$

Для того, щоб враховувати ефективність використання пропущеної через електролізер кількості електрики на утворення того або іншого продукту вводиться поняття виходу за струмом. *Вихід за струмом* (ВС) – це відношення кількості теоретично електрики необхідної для отримання тієї чи іншої кількості речовини (за законом Фарадея) до практично витраченої кількості електрики. З урахуванням виходу за струмом І закон Фарадея має вигляд:

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t \cdot \eta}{96500}, \quad (9.3)$$

де  $\eta$  – ККД використання електроенергії (вихід за струмом), відношення теоретично необхідного для отримання одиниці кількості речовини електроенергії до практично витрачено (ВС = 85 %;  $\eta = 0,85$ ).

*II Закон Фарадея:* маси речовин, що виділились на електродах, прямопропорційні їх еквівалентам

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}. \quad (9.4)$$

## Тема 10 ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ

- 10.1 Хімічна будова полімерів
- 10.2 Класифікація полімерів
- 10.3 Методи синтезу полімерів
- 10.4 Фізико-хімічні властивості полімерів
- 10.5 Фізичні стани аморфних полімерів. Термомеханічні криві

**10.1 Хімічна будова полімерів.** *Полімери, або високомолекулярні сполуки* – це речовини, молекули яких побудовані з великої кількості атомних угруповань, які повторюються та пов'язані між собою хімічним зв'язком у довгі гнучкі ланцюги („poly” – багато, „meros” – частин). Оскільки молекула полімеру має великі розміри та високу молекулярну масу, то її називають макромолекулою. Однак не усі речовини з високою молекулярною масою відносяться до полімерів, а лише ті які мають ланцюгову будову.

Будову макромолекули можна представити декількома способами:



де  $A$  – елементарна ланка полімеру – група атомів регулярним повторенням яких побудовано полімерний ланцюг або молекула;

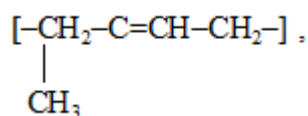
$n$  – ступінь полімеризації, що показує число ланок у полімерному ланцюзі. Молекулярна маса полімеру  $M_n$  дорівнює

$$M_n = M_{\text{лан}} \cdot n, \quad (10.1)$$

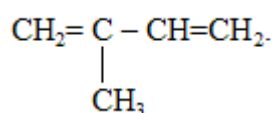
де  $M_{\text{лан}}$  – молекулярна маса елементарної ланки полімеру.

Ступінь полімеризації полімерів вимірюється у межах від декількох десятків до  $10^5$ , а  $M$  від 5000 до  $10^6$ . У залежності від величини молекулярної маси полімери діляться на високополімери, коли  $M \approx 10^4$ - $10^6$  та *олігомери*, якщо  $500 < M < 5000$ .

*Мономери* («монос» – один) – це низькомолекулярні речовини, з яких одержують полімери. Наприклад, у молекулі поліетилену елементарною ланкою є група  $-CH_2-CH_2-$ , а полімером, з якого він одержаний, – етилен  $CH_2=CH_2$ . Елементарною ланкою натурального каучука є



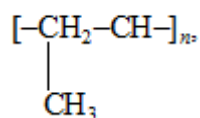
а мономером – ізопрен або 2-метилбутадієн – 1,3





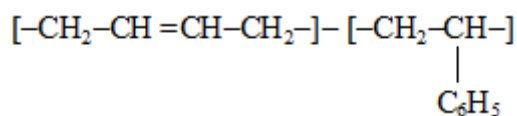
Назва полімеру походить від назви мономеру плюс приставка «полі» (поліетилен, поліізопрен). Елементарна ланка полімеру і молекула мономеру можуть відрізнятися один від одного не тільки по будові, наприклад, як у поліетилену, але або по складу і по будові одночасно, як у поліамідів: ланка  $[-NH-R-NHCO-R_1-CO-]$ , а мономери із яких їх одержують кислоти  $HOOC-R_1-COOH$  та аміни  $H_2N-R-NH_2$  не містять групи  $-NHCO-$ .

Молекула полімеру може бути побудована з однакових або різних елементарних ланок. Якщо молекула побудована з однакових елементарних ланок, що відповідають тільки одному мономеру, полімери називають гомополімерами («гомос» – однорідний)  $-A-A-A-A-A-$ , наприклад, полістирол

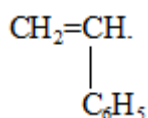


поліетилен та ін.

Якщо макромолекула побудована з різних елементарних ланок, що відповідають двом або більшому числу мономерів, які поєднані між собою у вільному порядку полімер називається сополімером  $-A-B-A-A-A-B-$ . Наприклад, бутадієнстирольний каучук



має дві елементарні ланки, які відповідають мономерам: бутадієну  $CH_2=CH-CH=CH_2$  і стиrolу



Їх властивості усереднюються.

Бутадієнстирольний каучук високоеластичний, а полістирол крихкий. При звичайному змішуванні полімерів поєднання властивостей гомополімерів досягнути не вдається, так як гомополімери несумісні (система двофазна і розшаровується).

*Блоксополімери* – це сополімери, макромолекула яких утворена з блоків однакових ланок кожного типу мономерів, що змінюють один одного



Сополімери, у яких основний ланцюг побудований з одних ланок, а бокові відгалуження з інших, називаються прищеплені сополімери. Наприклад,



Трьохмірні сітчасті полімери, наприклад, резит, вулканізований каучук, називаються просторові. Для них поняття молекулярної маси втрачає зміст, так як увесь полімер одна гігантська макромолекула.

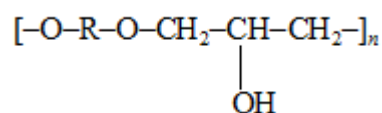
*Класифікація полімерів в залежності від складу головного ланцюга:* органічні, неорганічні та елементоорганічні полімери.

*Органічні полімери* поділяють на декілька типів

– *карболанцюгові полімери*, ланцюги яких складаються тільки з атомів вуглецю (поліетилен, полістирол та ін.);

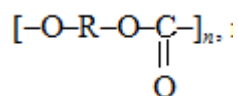
– *гетероланцюгові полімери*, ланцюги яких, крім атомів вуглецю, містять O, P, N, S. Класифікують їх по елементам, атоми яких входять до головного ланцюга: кисневмісні, сірковмісні, азотовмісні та ін. Всередині кожної з приведених груп класифікацію ведуть по функціональним групам, що входять в основний полімерний ланцюг. Наприклад, кисневмісні полімери

1) прості поліефіри  $[-O-R-]_n$ , такі як епоксидна смола

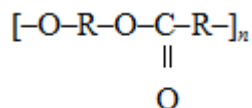


(формулу приведено без кінцевих груп);

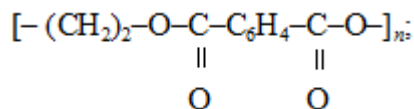
2) складні поліефіри



полікарбонати

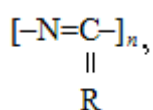


або політилентерефталат (лавсан)



Азотовмісні полімери: поліаміди  $[-R-NH-CO-]_n$ , такі як полікапрамід  $[-(CH_2)_5-CO-NH-]_n$ , поліаміди та ін.

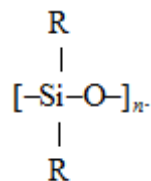
– *полімери з системою кратних зв'язків*, які можуть бути як карболанцюгові, наприклад, полівінілен  $[-CH=CH-]_n$ , так і гетероланцюгові, наприклад, полінітрил та ін.



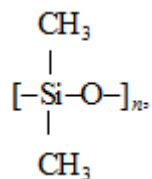
– *елементоорганічні полімери*, в основний ланцюг яких входять атоми інших елементів періодичної системи, але в бокових ланцюгах є вуглеводневі

радикали. Їх класифікують по елементам, атоми яких входять в основний ланцюг

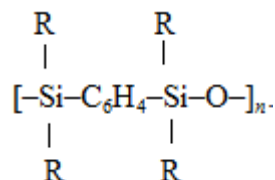
1) кремнійорганічні – поліорганосілоксани



Як, приклад, поліметилсілоксан

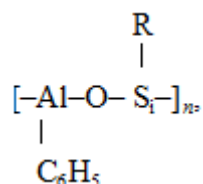


та поліорганофенілсілоксан

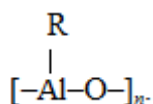


Кремнійорганічні полімери високоеластичні (каучуки), яким притаманна висока термо-, абляційна та радіаційна стійкість. У авіабудуванні вони використовуються як абляційностійкі теплозахисні покриття і герметики;

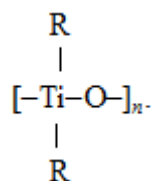
2) алюмоорганічні – поліалюмосилоксани



та поліалюмооксани



3) титаноорганічні – політitanоксани



Алюмо- і титаноорганічні полімери також наділені високою термостійкістю (високою температурою розкладу).

*Класифікація полімерів в залежності від способу одержання:* полімеризаційні (аддиційні), одержані по реакції полімеризації (поліетилен, полістирол); поліконденсаційні, одержані по реакції поліконденсації (поліаміди, поліефіри та ін.).

*Класифікація полімерів в залежності від відношення до термообробки* розрізняє полімери термореактивні та термопластичні. *Термореактивні полімери* здатні при нагріванні переходить у неплавкий нерозчинний стан внаслідок зшивання їх ланцюгів. Це розгалуженні полімери, у бокових ланцюгах яких є реакційноздатні функціональні групи, які при нагріванні зшивають ланцюги полімеру. У результаті цього полімер переходить із розгалуженого у просторовий і втрачає здатність розчинятися. Відбувається процес твердіння полімеру. При повторному нагріванні він розкладається – підлягає термічній деструкції.

*Термопластичні полімери* здатні при неодноразовому нагріванні розм'якшуватися. Після охолодження вони зберігають здатність до розчинення та високоеластичної деформації. Це лінійні полімери (полістирол, новолак). При їх нагріванні хімічні зміни не відбуваються, не відбувається зшивання.

**10.3 Методи синтезу полімерів.** Існує дві реакції, за допомогою яких одержують полімери: реакція полімеризації і реакція поліконденсації. Різниця між ними полягає у механізмі процесу.

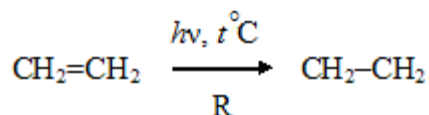
*Реакція полімеризації* – це реакція з'єднання великої кількості молекул мономера в молекулу полімеру внаслідок розриву кратних зв'язків або циклів. Полімеризація у більшості випадків не супроводжується виділенням побочних продуктів. Молекули мономера повинні містити групи або зв'язки  $-C=C-$ ,  $C\equiv N$ ,  $C=O$  та інші, здатні до полімеризації.

Реакція полімеризації завжди екзотермічна. Це має важливе значення при синтезі полімеру у блоці (у масі), де необхідне рівномірне відведення тепла, щоб зняти напругу у готовому полімері.

Механізм реакції полімеризації буває двох видів: ланцюговий та ступінчастий. Якщо проміжні продукти реакції стійкі та їх можна виділити у вільному стані, реакція іде по ступінчастому механізму. Молекулярна маса полімеру зростає повільно від стадії до стадії. Якщо проміжні продукти реакції не стійкі, механізм реакції ланцюговий. Полімер з дуже високою молекулярною масою утворюється вже на перших хвилинах реакції.

Теорія ланцюгових процесів розроблена радянським академіком М.М. Семеновим. Полімеризаційні полімери в основному одержують по ланцюговому механізму. В залежності від характеру активних центрів ланцюговий процес реакції полімеризації буває двох видів: вільнорадикальний і іонний. У першому випадку активним центром є вільні радикали – частки, що мають неспарені електрони, і полімеризація називається вільнорадикальною. У другому випадку активними центрами є іони. Для радикальної і іонної реакцій полімеризації характерні усі стадії ланцюгового процесу: ініціювання або початок ланцюга; зростання ланцюга; передача ланцюга; обрив ланцюга.

*Вільнорадикальна полімеризація* протікає за участю вільних радикалів. Серед усіх стадій ланцюгового процесу найбільша енергія активації притаманна реакції ініціювання. Ініціювання – це перетворення невеликої доли молекул мономеру у активні центри, що здатні приєднувати до себе нові молекули мономеру. Існує декілька способів зменшення енергії активації реакції ініціювання

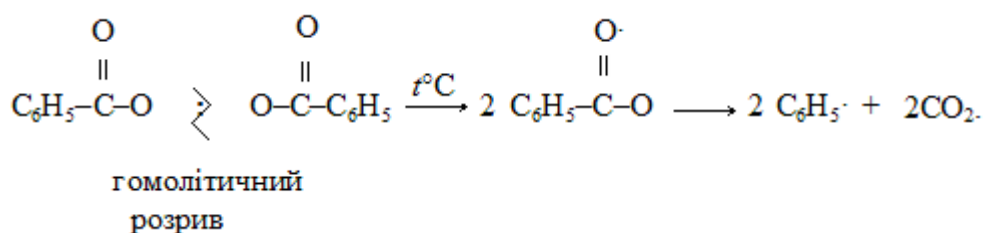


До них відносяться

- нагрівання (полімеризація називається термічною);
- опромінювання мономеру (полімеризація називається або фотохімічною, або радіаційною в залежності від енергії кванта світла  $h\nu$ );
- введення активних часток – вільних радикалів, або речовин, які легко розпадаються на вільні радикали під впливом тепла (реакція називається ініційованою). У якості ініціаторів використовують органічні перекиси  $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$  або гідроперекиси  $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ , азотні сполуки  $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$  та ін.

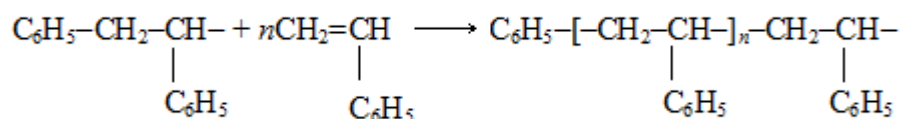
Розглянемо ініційовану полімеризацію стиролу у присутності ініціатору перекису бензоїлу  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ .

1. Реакція ініціювання, який передуює розпад ініціатора по схемі

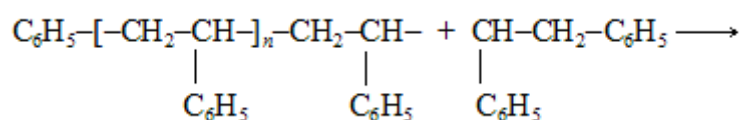


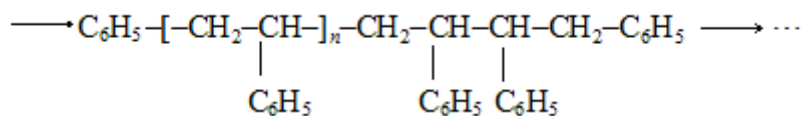
У реакції ініціювання молекула мономера перетворюється у вільний радикал.

2. Реакція росту ланцюга – ряд однотипових реакцій приєднання молекул мономера до активного центру, які повторюються багато разів



3. Реакція обриву ланцюга – це загибель активного центру – радикала під час зустрічі з іншим активним центром, наприклад, рекомбінація радикалів





Так як утворення активних центрів розтягнуто у часі, зростаючі радикали мають різну дожину. Об'єднавшись вони утворюють ланцюги різної довжини, тому синтетичні полімери полімолекулярні. Вони представляють собою суміш гомологів з різним ступенем полімеризації (гомологічна різниця – елементарна ланка полімера) і характеризуються величиною середньої молекулярної маси. Полімолекулярність полімера характеризується кривою молекулярно-масового розподілу (рис. 10.2), що показує яка частка молекул володіє визначеною молекулярною масою.

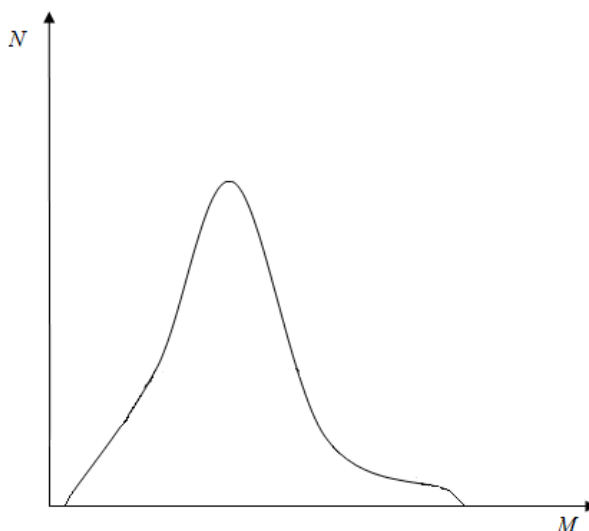


Рис. 10.2. Крива молекулярно-масового розподілу полімеру:  $N$  – число молекул;  
 $M$  – молекулярна маса

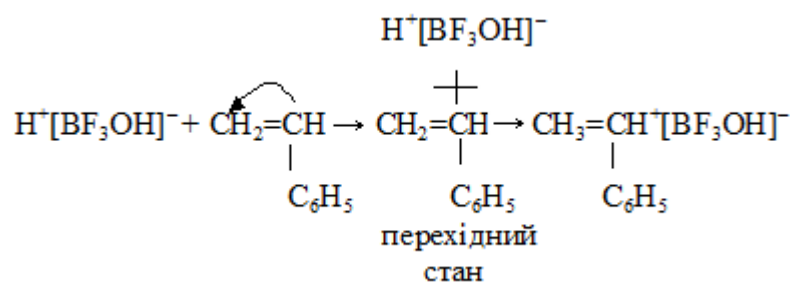
Чим вужче пік кривої, тим більш однорідна молекулярна маса полімеру, тим більш однорідні його властивості.

*Іонна полімеризація* – це полімеризація, у процесі якої для зниження енергії активації реакції ініціювання застосовують каталізатори – речовини, які легко дисоціюють на іони та сприяють прискоренню процесу.

У катіонній полімеризації активним центром є іонна пара – позитивно заряджений атом вуглецю (карбоній-іон) зростаючого полімерного ланцюга, безпосередньо у якого знаходиться протиіон каталізатора. Каталізаторами даної реакції є речовини, які мають сильні електроноакцепторні властивості. Наприклад, у катіонній полімеризації стиролу каталізатор  $\text{BF}_3$  у присутності слідів  $\text{H}_2\text{O}$  (активатора) утворює комплексну кислоту, яка дисоціює на іони



Реакція ініціювання іде по схемі

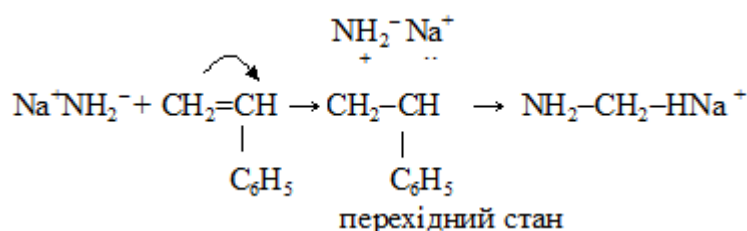


Далі іде реакція зростання ланцюга – послідовне приєднання до активного центру молекул мономеру.

У аніонній полімеризації активним центром є іонна пара – негативно заряджений іон вуглецю (карбаніон) зростаючого полімерного ланцюга і протиіон каталізатора. Каталізатори даної реакції – речовини з електронодонорними властивостями. Наприклад, при аніонній полімеризації стиролу у рідкому аміаку у присутності аміду натрію  $\text{NaNH}_2$



ініціювання проходить по схемі

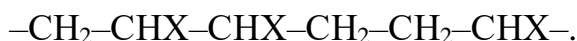


Далі іде реакція зростання ланцюга.

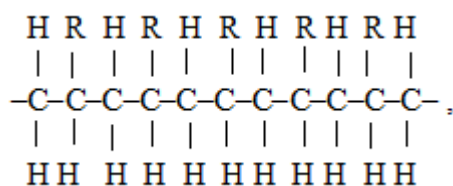
Іонна полімеризація, як правило проходить при низьких температурах, а полімери, що утворюються мають стереорегулярну будову – молекули мономеру приєднуються по типу «голова до хвоста» (1,2 – приєднання)



а не в довільному порядку, як у нерегулярному атактичному полімері

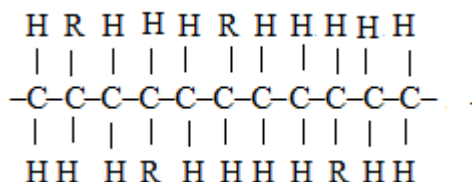


Усі замісники у ланцюзі розташовані в просторі у визначеному порядку відносно площини молекул. Наприклад, у ізотактичному полімері усі замісники лежать по одну сторону площини молекули



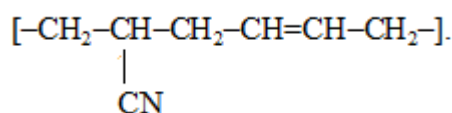
а у синдіотактичному полімері усі замісники регулярно розташовані по обидві сторони площини молекули



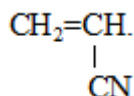


У процесі іонної полімеризації у перехідному комплексі мономер суворо орієнтується і фіксується у активного центра, що і є причиною регулярності будови полімерів, які утворюються. По механізму іонної полімеризації був синтезований натуральний каучук.

*Сополімеризація* використовується для одержання полімерів з визначеними властивостями. Частіше реакція сополімеризації є вільнорадикальної, коли у кожній стадії ланцюгового процесу приймає участь не один, а два і більше полімерів. Наприклад, сополімеризація при синтезі маслобензостійкого каучуку



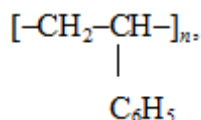
Процес проводять при сополімеризації дивінілу  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  з акрилонітрилом



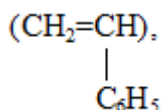
*Особливості ланцюгової реакції* (радикальної або іонної)

- Реакція проходить по ланцюговому механізму. Полімер з великою молекулярною масою утворюється на початку реакції.
- Мономер повинен бути не менше, ніж біфункціональним, тобто здатним утворювати два зв'язки.
- Якщо мономер біфункціональний, утворюється полімер лінійної будови; якщо три- і поліфункціональний – розгалужений або сітчастий.
- Для зниження енергії активації необхідна присутність ініціаторів (або каталізаторів) або ж підведення енергії зовні (нагрівання, опромінювання).
- За невеликим виключенням у процесі реакції полімеризації не відбувається виділення побічних продуктів.

Склад елементарної ланки полімеру полістиролу

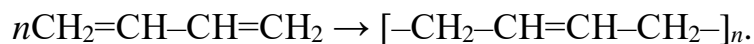


співпадає зі складом мономеру



є тільки різниця в будові.

У процесі полімеризації у полімері знижується ненасиченість у порівнянні з мономером. Таким чином зникають подвійні зв'язки, якщо мономер був біфункціональний, і зменшується їх число, якщо мономер був поліфункціональний, як у дивінільного (бутадієнового) каучуку



В залежності від призначення на практиці полімерів існують такі *способи проведення полімеризації*:

- у блоці;
- у розчині;
- у газовій фазі;
- в емульсії.

Кожний спосіб має свої переваги та недоліки.

*Полімеризація в блоці* протікає при зануренні мономера і каталізатора у необхідну форму. Систему гріють, іноді під тиском; вона перетворюється у суцільну масу, твердіє після відведення тепла. Так одержують прозорі полімери, наприклад полістирол, поліметилметакрилати.

Переваги способу: одержують полімери прозорі, заданої форми (блоки, листи). Недоліки: полімер містить залишки мономера і каталізатора, із-за труднощів при відведенні тепла, утворюються на поверхні полімеру щілини, – це приводить до його швидкого старіння.

*Полімеризація в розчині* здійснюється в двох напрямках

1. Лаковий спосіб, якщо підбирають такий розчинник, в якому добре розчиняється одержаний полімер, з одержанням лаку. Систему у присутності каталізатора гріють до завершення реакції, і виливають суміш у рідину, в якій одержаний полімер не розчиняється. Полімер миють, висушують.

Переваги лакового способу: можна одержувати низькомолекулярні сполуки, регулювати молекулярну масу одержаного полімеру, точніше регулювати температуру, зменшувати швидкість процесу одержання полімерів за рахунок поглинання енергії розчинником. Як розчинник використовують карбон чотирьох-хлористий, хлороформ.

2. Використання таких розчинників, які розчиняють мономер і не розчиняють полімер. При цьому одержують полімер з великою молекулярною масою. Сам процес полімеризації проходить таким чином: при нагріванні енергійно перемішують розчин мономера в присутності каталізатора. Коли полімеризація закінчується, полімер, якій випав у осад, промивають свіжим розчином та висушують.

*Полімеризація у газовій фазі* відбувається як при наявності каталізаторів, так без них. Процес одержання полімерів пов'язаний з високою температурою, тому полімери – низькомолекулярні. Так вчені С.В. Лебедев, Г.Г. Коблянський, Я.М. Слободин, Ф.Ю. Рачинський вивчали полімеризацію ряду олеорінів під впливом флоридину у паровій фазі. Були одержані полімери від димерів до пентамерів.

*Полімеризація в емульсіях* – це один зі способів одержання полімерів. Вперше одержав полімер цим способом Н. Н. Остроградський в 1915 р.

Використовується такий розчинник, в якому не розчиняється ні мономер, ні полімер. Процес відбувається так: мономер за допомогою механічної мішалки розподіляється у воді, яка містить емульгатор, ініціатор та регулятор. При цьому одержують так званий «латекс», тобто колоїдну систему, в якій дисперсійною середою є вода, а дисперсною фазою – частинки полімера. Цей «латекс» застосовують для пропитки тканин. Щоб відділити полімер, латекс обробляють різними кислотами або сіллю, відбувається коагуляція і полімер одержано. Можна одержати полімер і центрифугуючи латекс.

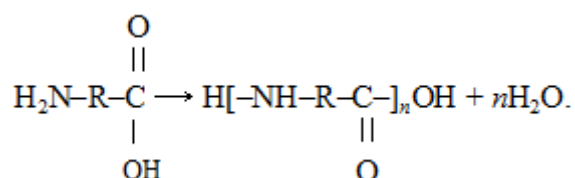
*Емульгатори* – це сполуки з полярними молекулами. Одна частина молекули – гідрофільна, а інша – гідрофобна, вона і розчиняється в мономері. Так утворюється захисний шар навколо капель емульсії. На практиці застосовують мило, олеати амонію, натрію, магнію, сапонін, солі лінолевої кислоти та ін. А. І. Юрченко за активністю розподілив емульгатори у такий ряд: олеати калію та натрію > олеат амонію > каніфольне мило > некаль > азеїнат натрію.

*Ініціатори* – це сполуки, які можуть утворювати вільні радикали, деякі з них належать до окисників, і під їх впливом утворюються пероксиди ненасичених мономерів, а вони і є джерелом вільних радикалів. Одночасно ініціатори повинні бути емульгаторами. Взагалі використовують перекисні сполуки, які розчиняються у воді або в мономері: гідрогену пероксид, калію персульфат, бензолу та сечовини пероксид, натрію перборат, діазоамінобензол, окислений натуральний каучук та ін.

*Регулятори* призначені усунути розгалужений ланцюг у молекулі, що зростає. Це розгалуження може привести до утворювання поперечних зв'язків між ланцюгам: так може утворитися полімер з підвищеною твердістю та заниженою розчинністю. Регуляторами можуть бути меркаптани, сірка, полісульфіди, карбон чотирьох-хлористий та ін.

Реакція середовища впливає на швидкість полімеризації, вихід полімеру та його властивості. Це пояснюється тим, що швидкість розкладу таких катализаторів, як пероксид водню, персульфат калію та інших залежить від рН середовища. Чим більше значення рН, тим швидше розклад цих сполук, тим більше буде утворено активних центрів і швидкість полімеризації підвищиться. Для кожного катализатора існує таке значення рН, при якому швидкість розкладу катализатора оптимальна. Крім того, рН середовища суттєво впливає на стійкість латексу. Під час полімеризації необхідно підтримувати постійне значення рН. Збільшення швидкості реакції можна досягти, якщо у суміш внести фосфати, вони осаджують іони важких металів, та виступають як інгібітори.

*Реакція поліконденсації* – це процес утворення полімеру із бі- та поліфункціональних сполук внаслідок взаємодії функціональних груп, що проходить з виділенням побічної низькомолекулярної речовини (води, спирту, галогеноводню та ін.). Наприклад, синтез поліаміду



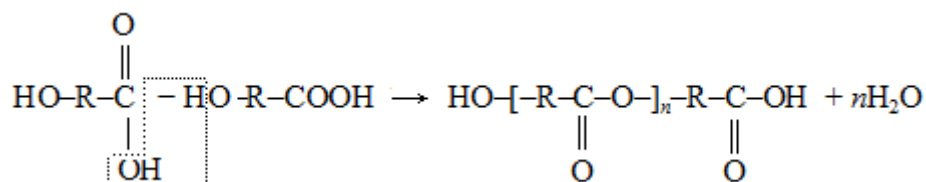
### Особливості реакції поліконденсації:

– Реакція протікає по ступінчастому механізму через стадії утворення димера, тримера, полімеру. Молекулярна маса полімеру зростає поступово.

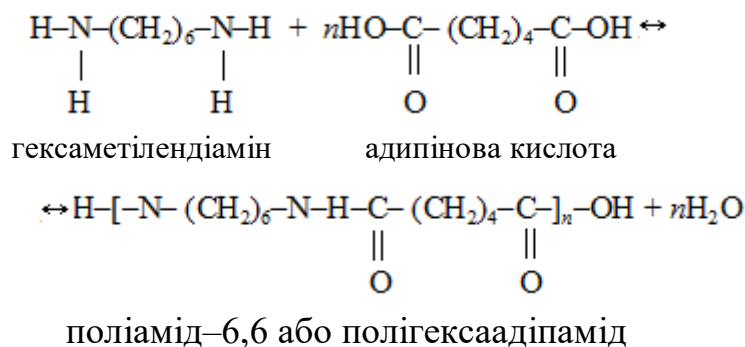
– Реакція зворотна, рівноважна, підлягає принципу Ле-Шательє. Для одержання полімеру з високою молекулярною масою необхідно здвигати рівновагу вправо, що досягається усуненням зі сфери реакції низькомолекулярної речовини.

– Мономер повинен бути не менше ніж біфункціональним. Якщо мономер не багатофункціональний, полімер не утворюється. Для біфункціонального мономера можливі два випадки

1) в молекулу мономера входять дві різні функціональні групи, здатні взаємодіяти між собою, наприклад, оксикислоти  $\text{HO-R-COOH}$ , амінокислоти  $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$ . Реакція поліконденсації іде внаслідок взаємодії різних груп однієї молекули мономера. Наприклад, синтез полієфіру



2) в молекулу мономера входять дві однакові групи, наприклад, дікарбонові кислоти  $\text{HOOC-R-COOH}$ , діаміни  $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$ , двохатомні спирти  $\text{HO-R-OH}$  та ін. Для одержання полімеру необхідно мати два мономери, функціональні групи яких здатні взаємодіяти один з одним, наприклад, при одержанні поліаміду із діаміна та дікарбонової кислоти



Якщо у реакції поліконденсації приймає участь мінімальне для даної реакції число мономерів (1 або 2), реакція називається гомополіконденсацією. Якщо у реакції крім мономерів, необхідних для даної реакції, приймає участь, хоч би ще один мономер, процес називають сополіконденсацією, яка, наприклад, протікає при поліконденсації двох амінів і однієї карбонової кислоти.

– Елементарна ланка поліконденсаційного полімеру відрізняється від молекул мономера по складу і по будові.

– Поліконденсаційні полімери мають вузький молекулярно- масовий розподіл, що дуже важливо при одержанні з них волокна.

– Якщо мономер, який приймає участь у поліконденсації є біфункціональним, то утворюється лінійний полімер, якщо три- та більше функціональний – розгалужений (терморективний) або сітчастий полімер.

**10.4 Фізико-хімічні властивості полімерів.** На відміну від низькомолекулярних речовин полімери володіють цілим рядом специфічних властивостей. Властивості ці обумовлені ланцюговою будовою молекул полімеру. Ланцюгова будова забезпечує макромолекулі велику гнучкість з наступних причин

– із-за високої асиметрії молекул. Матеріал будь-якої твердості при такому співвідношенні довжини до поперечних розмірів володіє високою гнучкістю;

– у результаті вільного внутрішнього обертання окремих ділянок молекул навколо одинарних С–С зв'язків. Оскільки довжина ланцюга полімеру велика, а ланцюг гнучкий, у результаті теплового руху окремі віддалені ділянки ланцюга полімеру можуть рухатися поступово як незалежні малі молекули (рис. 10.3).



Рис. 10.3. Макромолекула та її сегменти

Макромолекулу умовно можна розбити на такі ділянки. Відрізок ланцюга полімеру, положення якого у просторі не залежить від положення сусідніх ланок, називається сегментом. Із-за великої гнучкості під впливом теплового руху макромолекула легко закручується у клубок тим сильніше, чим більш гнучка макромолекула. Це її найбільш вірогідна конфігурація (рис. 10.3). Гнучкі молекули завжди скручені у клубок, жорсткі – витягнуті. Жорсткість молекули оцінюється довжиною сегменту: чим сегмент коротший, тим більш гнучкий ланцюг, чим він більш довгий, тим більш жорстка макромолекула. Довжина сегменту визначає фізико-хімічні властивості полімерів: розчинність, тип деформації, діелектричні властивості та ін.

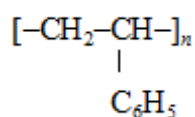
Гнучкість молекули полімеру залежить від наступних факторів хімічної будови

– від характеру ланцюга. Аліфатичний ланцюг гнучкий: у поліетилену  $[-CH_2-CH_2-]_n$ , у політетрафторетилену  $[-CF_2-CF_2-]_n$ . Ароматичний ланцюг жорсткий: у поліфенілена



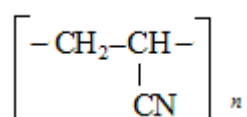
ведення гетероатому у ланцюг полімеру збільшує її гнучкість в ряду  
 $O > N > S > C$ ;

– від розміру замісників. У полістиролу



ланцюг жорсткий, так як замісник  $-\text{C}_6\text{H}_5$  має великі розміри, а у політетрафторетилену ланцюг гнучкий, так як атоми фтору мають малі розміри, як і атоми водня;

– від полярності груп, що входять до молекули. Чим більше полярний полімер, інакше кажучи, чим більше дипольний момент його ланки, тим більш жорсткий ланцюг. У політетрафторетилену елементарна ланка симетрична, її дипольний момент  $\mu=0$ , тому ланцюг гнучкий. Поліакрилонітрил ( $\mu=3,5 D$ )



Поліаміди  $[-\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-]_n$  ( $\mu=3,7 D$ ), полівінілхлорид  $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$  ( $\mu_{\text{Cl}}=1,470 D$ ) мають жорсткі ланцюги із-за наявності полярних груп ( $-\text{CN}$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$ ,  $\text{CCl}-$ ). Жорсткість зростає, якщо між ланцюгами можливе утворення водневих зв'язків, наприклад, між групами  $-\text{OH}$  у полівінілового спирту  $[-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH}]_n$  та  $-\text{NHCO}-$  групами у поліамідів. По міцності водневі зв'язки розташовуються у ряд



Гнучкість ланцюгів зростає при підвищенні температури внаслідок підсилення теплового руху сегментів. Виходячи з властивостей і будови макромолекули, у полімері можуть спостерігатися два види теплових поступових рухів: рух сегментів як окремих малих часток та рух макромолекули у цілому.

Полімери можуть знаходитися тільки у конденсованому стані: у рідкому та твердому агрегатному. В залежності від характеру розташування (орієнтації) макромолекул один відносно другого існують *аморфні та кристалічні полімери*. У кристалічних полімерів є кристалічні ґратки, спостерігається дальній порядок, тому вони знаходяться у кристалічному фазовому стані. Коли полімер плавиться, у нього зникає кристалічна ґратка. Відбувається фазовий перехід з кристалічної фази у рідку. У аморфних полімерів кристалічна ґратка відсутня, в наявності є тільки ближній порядок – порядок на відстані, що співпадає по розміру з розмірами малих молекул (як у рідині). При усіх температурах вони знаходяться у рідкому стані. Тому у них немає температури плавлення і немає фазового переходу. При підвищенні температури властивості їх міняються поступово, у інтервалі температур (рис. 10.4).

Для полімерів існує поняття надмолекулярні структури – це будь-які структури, що утворюються у результаті різної укладки макромолекул одна відносно іншої.

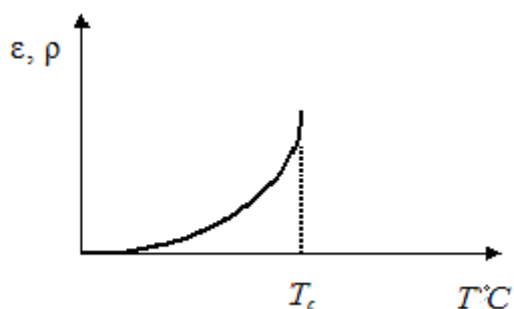


Рис. 10.4. Зміння властивостей аморфних полімерів з ростом температури:  
ε – деформація; ρ – густина

У аморфних полімерів спостерігається тільки первинні елементи надмолекулярних структур: глобули і пачки (рис. 10.5: 1, 2).



Рис. 10.5. Схематичне зображення структур: 1 – глобула; 2 – пачка; 3 – глобулярні кристали

Глобула складається з однієї макромолекули, що закручена у хаотичний або в упорядкований клубок (видно в електронний мікроскоп). При контактуванні глобул можуть виникати полімолекулярні глобулярні структури (кристали) – ланцюги з окремих кульок (рис. 10.5: 3). У пачках по 10-15 макромолекул, вони орієнтовані паралельно (рис. 10.5: 2). Довжина пачки більше довжини макромолекули. Пачка має високу гнучкість, так як вона має велику асиметрію.

Найбільше число надмолекулярних структур спостерігається у кристалічних полімерів. Кристалізуються тільки стереорегулярні полімери. Кристалізація починається в середині пачки. При цьому відбувається два види орієнтації у полімері

- орієнтація макромолекул одна відносно іншої;
- орієнтація ланок одного полімерного ланцюга відносно ланок іншого ланцюга (рис. 10.6)



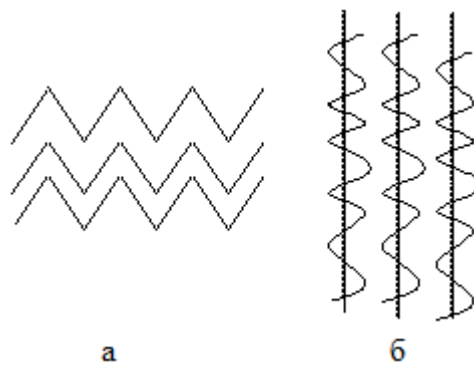


Рис. 10.6. Схема орієнтації ланцюгів полімера під час кристалізації:  
а – в пачці; б – гвинтова структура

Кристалізація полімерів може проходити по двом механізмам: пластинчатому і фібрилярному. При фібрилярному механізмі пачки кристалізуються вздовж фібрил. В середині пачки молекулярні ланцюги розташовуються у вигляді спіралі по гвинтовій вісі. Ці витягнуті пачки, що закристалізувалися і є фібрили. Під час пластинчатого механізму кристалізації полімеру пачки складаються у стрічки поворотом на  $180^\circ$  (рис. 10.7, а), тим самим зменшується загальна поверхня пачки. Стрічки накладаються одна на одну і утворюють пластини (рис. 10.7, б). Так утворюються одиничні кристали поліетилену. Існують і більш складні кристалічні полімерні утворення – сфероліти, коли кристалізація пачок йде від центра по радіусу (рис.10.7, в )

Гнучкі полімери можуть кристалізуватися як по пластинчатому так і по фібрилярному (під час їх витяжки) механізму; жорсткі полімери – переважно по фібрилярному механізму (поліаміди, поліефіри). Різні види надмолекулярних структур можуть співіснувати у одному полімері і переходити один в одного під впливом механічних впливів. Особливістю кристалічних полімерів є те, що вони неповністю кристалічні. Одна пачка може відноситися до кристалічної і аморфної фази одночасно.

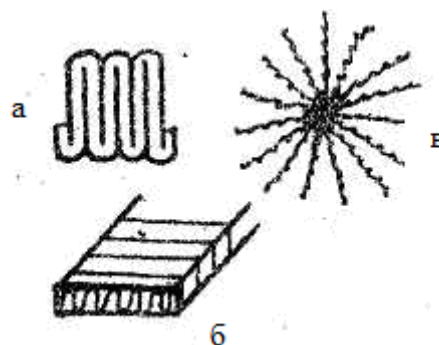


Рис. 10.7. Схеми кристалічних структур

**10.5 Фізичні стани аморфних полімерів. Термомеханічні криві.**  
Враховуючи особливості структури і властивостей аморфних полімерів, розрізняють три їх фізичних стани: склоподібне, високоеластичне та в'язко-текуче. Вони різняться між собою по видам теплового поступового руху: по



енергії молекулярної взаємодії і по типах деформації полімерів. Один і той же полімер може переходити з одного фізичного стану в інший при змінній температурі. Тому дуже зручно розглядати їх за допомогою термомеханічної кривої, яка відображає залежність деформації полімеру  $\epsilon$  від температури при постійній напрузі  $\sigma$  (рис. 10.8). Термомеханічна крива аморфного високополімеру ділиться на три ділянки, що відповідають трьом фізичним станам полімеру.

I ділянка – *склоподібний стан полімерів* (рис. 10.8), у якому у полімера дуже велика міжмолекулярна взаємодія, тому відсутній поступовий рух сегментів і ланцюга у цілому. У відповідності до закону Гука вид деформації полімеру буде пружним

$$\sigma = E \cdot \epsilon, \quad (10.2)$$

де  $\sigma$  – напруга;

$\epsilon$  – деформація;

$E$  – модуль пружності.

Пружна деформація – це зворотна деформація, коли тіло повністю відновлює свою форму одразу після зняття навантаження.

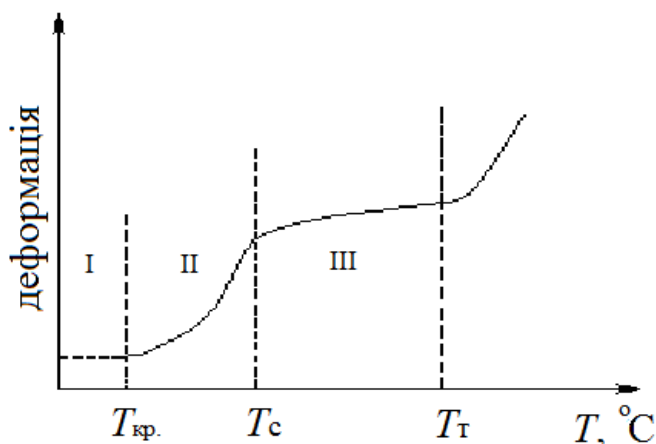
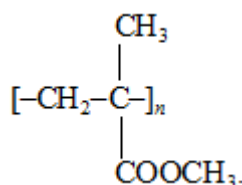


Рис. 10.8. Термомеханічна крива аморфного полімеру  $\sigma = \text{const}$

Вона характеризується великим модулем пружності  $E$ . У її процесі відбувається деформація валентних кутів у молекулі і натяг валентних та міжмолекулярних зв'язків.

У склоподібному стані знаходиться полістирол, поліметилметакрилат, плексиглаз



Дії пружної деформації підлягають і кристалічні полімери: поліетилен, поліаміди (капрон) та ін.

II ділянка – *вискоеластичний стан полімерів*, який притаманний тільки полімерам та характеризується здатністю полімера до вискоеластичної деформації. Вискоеластична деформація – це значне зворотнє змінення форми тіла під впливом порівняно невеликих напруг, які приложені. Виражається воно рівнянням подібним до закону Гука

$$\sigma_{\text{ел}} = E_{\text{ел}} \cdot \varepsilon_{\text{ел}}, \quad (10.3)$$

де величини  $\sigma$ ,  $E$ ,  $\varepsilon$  мають той же зміст, що і в рівнянні Гука, але відносяться до вискоеластичної деформації, котра має такі особливості

– малий модуль пружності  $E_{\text{ел}}$ . Наприклад, каучук або гума при невеликих навантаженнях під час розтягу можуть збільшувати свою довжину у 5-6 разів;

– нерівноважний релаксаційний характер: під впливом механічної напруги максимального рівноважного значення деформація досягає не одразу, а через деякий час – час релаксації  $\tau$ . Після зняття напруги полімер не одразу відновлює свою довжину, а через час релаксації  $\tau$ .

На графіку залежності деформування від напруги (рис. 10.9) криві навантаження та розвантаження не співпадають – утворюється петля гистерезису.

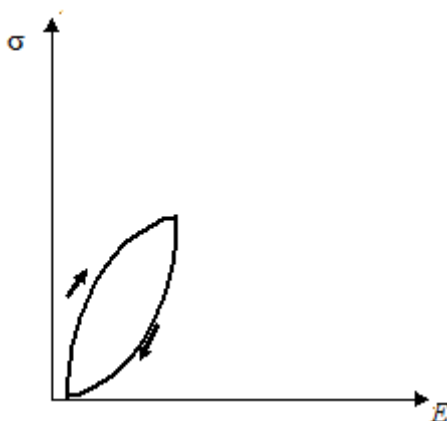


Рис. 10.9. Петля гистерезиса

При подальшому збільшенні напруги полімер починає руйнуватися – досягає межі міцності. Звідси поняття „пам’ять” полімерів. Тому випробовувати полімери необхідно в умовах їх експлуатації. У вискоеластичному стані у полімера є рух сегментів один відносно одного, відсутнє рух макромолекул у цілому. У процесі вискоеластичної деформації відбувається розпрямлення гнучких ланцюгів полімера при накладенні навантаження та скручування їх у клубок після зняття напруги. Це здійснюється тільки за рахунок пересування сегментів – змінення конфігурації ланцюга.

Прагнення макромолекули звернутися у клубок під впливом теплового руху сегментів протидіє нарузі, яка приложена а отже вискоеластичної деформації. Цим пояснюється те, що тканини з синтетичних волокон не зминаються. З підвищенням температури рухомість сегментів зростає, збільшується гнучкість ланцюга і здатність до вискоеластичної деформації.

Полімер при нагріванні зменшує свою довжину внаслідок скручування молекул, а при охолодженні збільшує її внаслідок розпрямлення молекул (аномалія). У високоеластичному стані при кімнатній температурі знаходяться каучуки.

III ділянка – *в'язко-текучий стан полімерів* (рис. 10.8), який характеризується рухомістю макромолекули як єдиного цілого і здатністю до пластичної незворотної (остаточної) деформації. Даний стан притаманний тільки лінійним (але не зшитим) полімерам. Особливості в'язко-текучого стану полімерів

- висока в'язкість, що обумовлена великою молекулярною масою;
- у процесі течії полімеру в'язкість зростає настільки, що процес течії може зупинитися. Процес течії полімеру відбувається шляхом переміщення сегментів: молекула розпрямляється, орієнтується відносно інших ланцюгів, що приводить до різкого збільшення міжмолекулярної взаємодії та кристалізації полімерів. Цю властивість використовують для одержання ниток та плівок.

Термомеханічна крива дозволяє визначити температури, при яких відбувається перехід полімеру з одного фізичного стану в інший. У аморфних полімерів ці переходи відповідають не одному значенню температури, а інтервалу температур. Температура, що відповідає переходу полімера зі склоподібного стану у високоеластичний, називають температурою склування  $T_c$ , а температура, яка відповідає переходу з високоеластичного у в'язко-текучий стан – температурою текучості  $T_T$  (рис. 10.10).

Температура, при якій відбувається крихке руйнування полімеру без деформування, називається температурою крихкості  $T_{кр}$ . Вона знаходиться у області склоподібного стану.

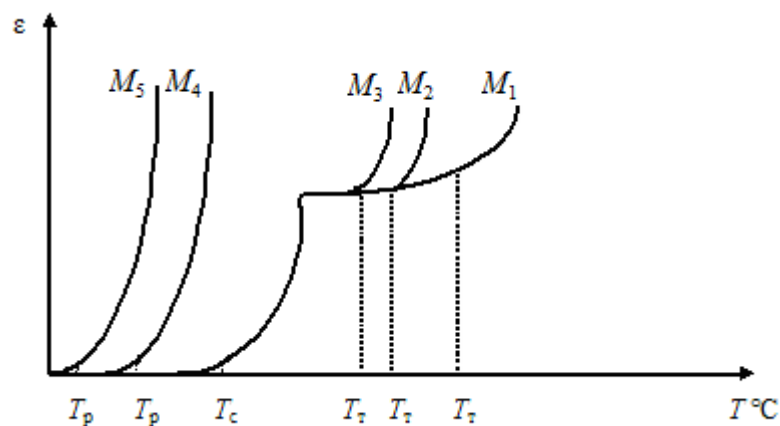


Рис. 10.10. Термомеханічні криві аморфних полімерів в залежності від молекулярної маси ( $M_5 > M_4 > M_3 > M_2 > M_1$ )

Для різних полімерів температурний інтервал трьох фізичних станів різний і залежить від гнучкості ланцюга і від молекулярної маси. В усіх трьох фізичних станах полімер може знаходитися тільки якщо його молекулярна маса

досить велика. Якщо ж молекулярна маса мала, то полімер із склоподібного стану переходить безпосередньо одразу у в'язко-текучий стан (рис 10.10).

У олігомерів немає високоеластичного стану. Під час нагрівання вони одразу переходять у в'язко-текучий стан. Температура їх розм'якшення  $T_p$  співпадає з  $T_c$ . З ростом молекулярної маси зростає  $T_c$ , а потім її зростання припиняється і з'являється область високоеластичного стану. При подальшому збільшенні молекулярної маси зростає  $T_T$  і розширюється область високоеластичного стану – інтервал  $T_c$ - $T_T$ . Чим більше гнучкі полімери, тим нижче їх  $T_c$ , тим ширше область високоеластичного стану: для каучуків  $T_c = -70$  °С, для полістиролу  $T_c = +80$  °С, для полівінілхлориду  $T_c = +80$  °С, для поліакрилонітрилу  $T_c$  вище температури розкладу, для полівінілового спирту  $T_c = +80$  °С, для поліаміду  $T_{пл} = 130-160$  °С.

В залежності від фізичного стану при кімнатній температурі полімери діляться на три групи

1. В'язко-текучі (олігомери) – епоксидні, фенолформальдегідні смоли: новолак, резол.

2. Високоеластичні (еластомери) – каучуки.

3. Пластики або пластмаси (пластомери) – аморфні і кристалічні – полістирол, поліаміди. При підвищенні температури пластмаси можуть переходити у каучуки, а при зниженні температури каучуки переходять у пластмаси.

Фізико-хімічні властивості кристалічних полімерів залежать від типу (форми) надмолекулярних структур. Найбільш міцні полімери з фібрилярною структурою, так як щільна упаковка і орієнтація макромолекул один відносно одного забезпечує більше число контактів і високе значення енергії міжмолекулярної взаємодії – енергії когезії.

Найменш міцні полімери з глобулярною структурою, вони крихкі, руйнуються при ударах. Міцність полімеру залежить від розміру надмолекулярних структур: чим вони менше, тим вище еластичність і міцність. Зменшення міцності полімера внаслідок збільшення розмірів сферолітів відбувається при прогріванні полімеру при температурах, близьких до  $T_{пл}$ .

## ЛІТЕРАТУРА

1. Основи хімії: навчальний посібник / Е.Б. Хоботова, Л.М. Єгорова, Т.О. Ненастіна, В.В. Даценко. – Х.: ХНАДУ, 2014. – 248 с.
2. Ненастіна Т.О., Даценко В.В., Хоботова Е.Б. Методичні вказівки до самостійної роботи студентів з дисципліни «Хімія» до змістового модуля «Електрохімічні процеси» розділ «Хімічні джерела струму. Первинні гальванічні та паливні елементи» – Х.: ХНАДУ, 2017. – 28 с.
3. Хоботова Е.Б., Нікітін В.І. Пакети тестів за окремими заліковими модулями дисципліни «Хімія / Навчальний посібник. – Харків: ХНАДУ, 2008. – 292 с.
4. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1987. – 704 с.
5. Слободяник М.С., Улько Н.В., Бойко К.М., Самойленко В.М. Загальна та неорганічна хімія. К.: Либідь, 2004. – 334 с.
6. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. Київ: Ірпінь, 1998 р. – 480 с.
7. Корчинський Г.А. Хімія. Вінниця: «Поділля-2000», 2002 р. – 525 с.
8. Кириченко В.І. Загальна хімія. К.: Вища шк., 2005. – 639 с.
9. Хоботова Э.Б., Егорова Л.М. Сборник задач по химии для русскоязычных и иностранных студентов. – Харьков: ХНАДУ, 2008. – 120 с.
10. Хоботова Э.Б., Семененко И.Е. Краткий курс химии для студентов-иностранцев / Учебно-методическое пособие. – Харьков: ХНАДУ, 2008. – 62 с.
11. Хоботова Е.Б., Егорова Л.М., Гнилицька А.І., Даценко В.В. Високомолекулярні сполуки та їх використання на транспорті і в будівництві / Конспект лекцій. – Харків: ХНАДУ, 2011. – 80 с.



# Додаток

Таблица Д1

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					
1	<b>Н</b> 1s ВОДОРОД							<b>He</b> 1s ГЕЛИЙ	<b>ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ А. И. МЕНДЕЛЕЕВА</b>				
2	<b>Li</b> 2s ЛИТИЙ	<b>Be</b> 2s БЕРИЛЛИЙ	<b>B</b> 2s 2p БОР	<b>C</b> 2s 2p УГЛЕРОД	<b>N</b> 2s 2p АЗОТ	<b>O</b> 2s 2p КИСЛОРОД	<b>F</b> 2s 2p ФТОР	<b>Ne</b> 2s 2p НЕОН					
3	<b>Na</b> 3s НАТРИЙ	<b>Mg</b> 3s МАГНИЙ	<b>Al</b> 3s 3p АЛЮМИНИЙ	<b>Si</b> 3s 3p КРЕМНИЙ	<b>P</b> 3s 3p ФОСФОР	<b>S</b> 3s 3p СЕРА	<b>Cl</b> 3s 3p ХЛОР	<b>Ar</b> 3s 3p АРГОН					
4	<b>K</b> 4s КАЛИЙ	<b>Ca</b> 4s КАЛЬЦИЙ	<b>Sc</b> 3d 4s СКАНДИЙ	<b>Ti</b> 3d 4s ТИТАН	<b>V</b> 3d 4s ВАНАДИЙ	<b>Cr</b> 3d 4s ХРОМ	<b>Mn</b> 3d 4s МАРГАНЕЦ	<b>Fe</b> 3d 4s ЖЕЛЕЗО	<b>Co</b> 3d 4s КОБАЛЬТ	<b>Ni</b> 3d 4s НИКЕЛЬ			
	<b>Cu</b> 3d 4s МЕДЬ	<b>Zn</b> 3d 4s ЦИНК	<b>Ga</b> 4s 4p ГАЛЛИЙ	<b>Ge</b> 4s 4p ГЕРМАНИЙ	<b>As</b> 4s 4p МЫШЬЯК	<b>Se</b> 4s 4p СЕЛЕН	<b>Br</b> 4s 4p БРОМ	<b>Kr</b> 4s 4p КРИПТОН					
5	<b>Rb</b> 5s РУБИДИЙ	<b>Sr</b> 5f 6d 7s СТРОНЦИЙ	<b>Y</b> 4d 5s ИТТРИЙ	<b>Zr</b> 4d 5s ЦИРКОНИЙ	<b>Nb</b> 4d 5s НИОБИЙ	<b>Mo</b> 4d 5s МОЛИБДЕН	<b>Tc</b> 4d 5s ТЕХНЕЦИЙ	<b>Ru</b> 4d 5s РУТЕНИЙ	<b>Rh</b> 4d 5s РОДИЙ	<b>Pd</b> 4d 5s ПАЛЛАДИЙ			
	<b>Ag</b> 4d 5s СЕРЕБРО	<b>Cd</b> 5f 6d 7s КАДМИЙ	<b>In</b> 5s 5p ИНДИЙ	<b>Sn</b> 5s 5p ОЛОВО	<b>Sb</b> 5s 5p СУРЬМА	<b>Te</b> 5s 5p ТЕЛЛУР	<b>I</b> 5s 5p ИОД	<b>Xe</b> 5s 5p КСЕНОН					
6	<b>Cs</b> 6s ЦЕЗИЙ	<b>Ba</b> 6s БАРИЙ	<b>La*</b> 5d 6s ЛАНТАН	<b>Hf</b> 5d 6s ГАФНИЙ	<b>Ta</b> 5d 6s ТАНТАЛ	<b>W</b> 5d 6s ВОЛЬФРАМ	<b>Re</b> 5d 6s РЕНИЙ	<b>Os</b> 5d 6s ОСМИЙ	<b>Ir</b> 5d 6s ИРИДИЙ	<b>Pt</b> 5d 6s ПЛАТИНА			
	<b>Au</b> 5d 6s ЗОЛОТО	<b>Hg</b> 5d 6s РУТУТЬ	<b>Tl</b> 6s 6p ТАЛЛИЙ	<b>Pb</b> 6s 6p СВИНЕЦ	<b>Bi</b> 6s 6p ВИСМУТ	<b>Po</b> 6s 6p ПОЛОНИЙ	<b>At</b> 6s 6p АСТАТ	<b>Rn</b> 6s 6p РАДОН					
7	<b>Fr</b> 7s ФРАНЦИЙ	<b>Ra</b> 7s РАДИЙ	<b>Ac**</b> 6d 7s АКТИНИЙ	<b>(Ku)</b> 6d 7s (КУРЧАТКОВИЙ)	<b>(Ns)</b> 6d 7s (НИЛЬСБОРИЙ)	<b>E-W</b> (263)	<b>E-Re</b> (261)	Распределение электронов по застраивающимся подуровням Распределение электронов по уровням 					
* ЛАНТАНОИДЫ													
<b>Ce</b> 4f 5d 6s ЦЕРИЙ	<b>Pr</b> 4f 6s ПРАЗЕОДИМ	<b>Nd</b> 4f 6s НЕОДИМ	<b>Pm</b> 4f 6s ПРОМЕТИЙ	<b>Sm</b> 4f 6s САМАРИЙ	<b>Eu</b> 4f 6s ЕВРОПИЙ	<b>Gd</b> 4f 5d 6s ГАДОЛИНИЙ	<b>Tb</b> 4f 6s ТЕРБИЙ	<b>Dy</b> 4f 6s ДИСПРОЗИЙ	<b>Ho</b> 4f 6s ГОЛЬМИЙ	<b>Er</b> 4f 6s ЭРБИЙ	<b>Tm</b> 4f 6s ТУЛИЙ	<b>Yb</b> 4f 6s ИТТЕРБИЙ	<b>Lu</b> 4f 5d 6s ЛЮТЕЦИЙ
** АКТИНОИДЫ													
<b>Th</b> 6d 7s ТОРИЙ	<b>Pa</b> 5f 6d 7s ПРОТАКТИНИЙ	<b>U</b> 5f 6d 7s УРАН	<b>Np</b> 5f 6d 7s НЕПТУНИЙ	<b>Pu</b> 5f 7s ПЛУТОНИЙ	<b>Am</b> 5f 7s АМЕРИЦИЙ	<b>Cm</b> 5f 6d 7s КУРИЙ	<b>Bk</b> 5f 6d 7s БЕРКЛИЙ	<b>Cf</b> 5f 7s КАЛИФОРНИЙ	<b>Es</b> 5f 7s ЭЙНШТЕЙНИЙ	<b>Fm</b> 5f 7s ФЕРМИЙ	<b>Md</b> 5f 7s МЕНДЕЛЕВИЙ	<b>(No)</b> 5f 7s (НОБЕЛИЙ)	<b>Lr</b> 5f 6d 7s ЛОУРЕНСИЙ

Таблиця розчинності неорганічних речовин у воді при кімнатній температурі

Іони	Br <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Ag <sup>+</sup>	н	м	н	н	н	р	н	р	—	н	н	м
Al <sup>3+</sup>	р	+	?	—	р	м	р	р	н	н	+	р
Ba <sup>2+</sup>	р	р	р	н	р	м	р	р	р	н	р	н
Be <sup>2+</sup>	р	+	?	+	р	р	р	р	н	н	+	р
Ca <sup>2+</sup>	р	р	р	н	р	н	р	р	м	н	м	м
Cd <sup>2+</sup>	р	р	м	+	р	р	р	р	н	н	н	р
Co <sup>2+</sup>	р	р	н	+	р	р	р	р	н	н	н	р
Cr <sup>3+</sup>	р	+	н	—	р	м	н	р	н	н	+	р
Cs <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Cu <sup>2+</sup>	р	р	н	+	р	р	—	р	н	н	н	р
Fe <sup>2+</sup>	р	р	н	+	р	м	р	р	н	н	н	р
Fe <sup>3+</sup>	р	—	—	—	р	н	—	р	н	н	—	р
Hg <sup>2+</sup>	м	р	р	—	р	+	н	+	—	н	н	+
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	н	м	—	н	н	м	н	+	—	н	—	н
K <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Li <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	н	р	р	р	м	р	р
Mg <sup>2+</sup>	р	р	р	м	р	н	р	р	н	н	н	р
Mn <sup>2+</sup>	р	р	н	+	р	р	р	р	н	н	н	р
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	—	+	р
Na <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Ni <sup>2+</sup>	р	р	н	+	р	р	р	р	н	н	н	р
Pb <sup>2+</sup>	м	р	н	+	м	м	м	р	н	н	н	н
Rb <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Sn <sup>2+</sup>	+	+	—	—	+	р	м	+	н	н	н	р
Sr <sup>2+</sup>	р	р	р	н	р	н	р	р	м	н	р	н
Tl <sup>+</sup>	м	р	р	р	м	р	н	р	р	м	н	м
Zn <sup>2+</sup>	р	р	н	+	р	м	р	р	н	н	н	р

Позначення: р - добре розчинний, м - малорозчинний, н - практично нерозчинний + - повністю реагує з водою або не осідає з водного розчину,  
«-» - не існує ? - дані про розчинність відсутні.

## Стандартні електродні потенціали при 25 °С

Електрод	Електродна реакція	$E^{\circ}$ , В
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> + e = Li	-3,045
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> + e = K	-2,925
Ba <sup>2+</sup> /Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e = Ba	-2,906
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e = Ca	-2,866
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + e = Na	-2,714
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e = Mg	-2,363
Be <sup>2+</sup> /Be	Be <sup>2+</sup> + 2e = Be	-1,847
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> + 3e = Al	-1,662
Mn <sup>2+</sup> /Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e = Mn	-1,180
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e = Zn	-0,763
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e = Cr	-0,744
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e = Fe	-0,440
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e = Cd	-0,403
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> + 2e = Co	-0,277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e = Ni	-0,250
Mo <sup>3+</sup> /Mo	Mo <sup>3+</sup> + 3e = Mo	-0,20
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e = Sn	-0,136
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e = Pb	-0,126
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> , Pt	H <sup>+</sup> + e = 1/2 H <sub>2</sub>	0,00
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e = Cu	+0,337
Cu <sup>+</sup> /Cu	Cu <sup>+</sup> + e = Cu	+0,521
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + e = Ag	+0,7991
Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e = Hg	+0,854
Pd <sup>2+</sup> /Pd	Pd <sup>2+</sup> + 2e = Pd	+0,987
Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> + 3e = Au	+1,498