

Міністерство освіти і науки України

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Е. Б. ХОБОТОВА
Л. М. ЄГОРОВА
Т. О. НЕНАСТІНА
В. В. ДАЦЕНКО

ОСНОВИ ХІМІЇ

Навчальний посібник

Харків
ХНАДУ
2014

УДК 54
ББК 24.1
314

Рецензенти:

Директор науково-дослідного інституту хімії при Харківському
національному університеті ім. В. Н. Каразіна,

д. х. н., проф. *В. І. Ларін*;

Завідувач кафедри фізичної хімії НТУ «ХП»,

д. т. н., проф. *М. Д. Сахненко*;

Завідувач кафедри безпеки життєдіяльності і інженерної екології
Харківського національного університету будівництва та
архітектури, д. т. н., проф. *В. О. Юрченко*

**Е. Б. Хоботова, Л. М. Єгорова, Т. О. Ненастіна,
В. В. Даценко**

«Основи хімії»: навчальний посібник. – Харків: видавництво
ХНАДУ, 2014. – 257 с.

Наведено теоретичний матеріал, приклади розв'язання
типових задач, завдання для самоконтролю і тестові завдання
різного рівня складності для підготовки студентів з дисципліни
«Хімія» за блоками модулів: «Періодичний закон і періодична
система Д. І. Менделєєва», «Будова атома», «Хімічний зв'язок»,
«Хімічна кінетика та хімічна рівновага», «Теорія розчинів»,
«Основи електрохімії», «Дисперсні системи», «Основи хімії
неорганічних в'язжучих речовин», «Високомолекулярні сполуки».

УДК 54

ББК 24.1

© Хоботова Е. Б., Єгорова Л. М.,
Ненастіна Т. О., Даценко В. В.

© Харківський національний
автомобільно-дорожній
університет

ВСТУП

Одним із найважливіших стратегічних завдань на сучасному етапі модернізації системи вищої освіти України є забезпечення якості підготовки specialistів на міжнародному рівні. Невід'ємною частиною рішення цього завдання є впровадження елементів ECTS за рахунок введення кредитно-модульної системи, підсилення ролі самостійної роботи студентів, застосування активних методів навчання та сучасних інформаційних технологій в освіті. Для забезпечення якісного рівня освіти створено навчальний посібник «Основи хімії», який допоможе студентам набутися знання та сформувавши вміння при самостійній роботі, а також підготуватися до залікових котролів за змістовними модулями з дисципліни «Хімія». Посібник також призначений для допомоги викладачам хімії у ВНЗ найбільш ефективно спланувати навчальну та методичну роботу зі студентами.

Структура навчального посібника «Основи хімії» відповідає змісту робочих програм з дисципліни «Хімія» та забезпечує допомогу студентам під час їх самостійної роботи і викладачам для навчання студентів за технічними напрямками підготовки інженерів автомобільно-дорожньої галузі.

Дисципліна «Хімія» складається з наступних змістовних модулів: «Періодичний закон і періодична система Д. І. Менделєєва», «Будова атома», «Хімічний зв'язок», «Хімічна кінетика та хімічна рівновага», «Теорія розчинів», «Фізико-хімічні властивості металів», «Окисно-відновні реакції», «Електрохімічні властивості металів. Гальванічні елементи», «Хімічні джерела струму», «Корозія металів», «Електроліз солей», «Дисперсні системи», «Основи хімії неорганічних в'язучих речовин», «Високомолекулярні сполуки». Навчальний посібник охоплює теоретичний матеріал за даними темами, приклади вирішення деяких задач, питання для самоперевірки і приклади тестових завдань різних видів.

Зміст посібника спрямований на формування у студентів науково-дослідного мислення та навичок вирішення практичних завдань і задач з хімії на творчому рівні.

1 ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

1.1 Періодичний закон та таблиця Д. І. Менделєєва

У 1869 р. Д. І. Менделєєв сформулював закон, згідно з яким властивості хімічних елементів, а також форми і властивості їх сполук знаходяться в періодичній залежності від атомних мас елементів.

Графічним вираженням періодичного закону Д. І. Менделєєва є його таблиця. Розглянемо будову короткої форми таблиці, оскільки є ще декілька інших видів таблиць. Таблиця складається з 7 періодів (горизонтальні ряди) і 8 груп (вертикальні ряди).

Три перші періоди – малі періоди – однорядні (2, 8 елементів). Останні періоди – великі (IV, V – по 18 елементів, VI – 32 елементи – найбільший, VII – незавершений). По періодах елементи сильно відрізняються за хімічними властивостями. Кожен період починається типовим металом (*s*-елемент) і закінчується інертним газом (*p*-елемент). У великих періодах є вставні декади *d*- і *f*-елементів. Це метали, які мало відрізняються за своїми властивостями.

Групи – це сімейства схожих елементів. Групи діляться на головні і побічні. Всі елементи побічних підгруп – метали. Головні підгрупи починаються елементами малих періодів. Побічні підгрупи починаються елементами великих періодів.

Коротко зупинимось на значенні відкритого Д. І. Менделєєвим закону. Спроби якимсь чином класифікувати хімічні елементи, знайти групи речовин, що володіють загальними властивостями, робилися ще до Д. І. Менделєєва. Наприклад, одночасно з Д. І. Менделєєвим схожі таблиці були складені англійським ученим Ньюлендсом, французьким ученим Шанкуртуа і також німецьким вченим Майєром. Проте загальне визнання отримала саме таблиця Д. І. Менделєєва. Чому? Попередники Д. І. Менделєєва не зуміли побачити фундаментального закону природи в розподілі елементів. Вони просто більш менш вдало намагалися систематизувати елементи, спираючись на експериментальні дані, що були, часто помилкові. У той час було відомо лише 63 елементи, атомні маси 17

з них були визначені неправильно. Тому в їх таблицях багато елементів було розташовано невірно. Відмінність таблиці Д. І. Менделєєва від інших полягає в наступному:

1. Менделєєв розташував 17 елементів (серед них Os, Ir, Pt, Au, Te, I, Ni, Co та ін.) всупереч відомим у той час атомним масам (наприклад, Te і I помінялися місцями, оскільки в Ті переважають важкі ізотопи).

2. Теоретично розрахував і на цій підставі змінив атомні маси інших елементів (In, La, U та ін.).

3. Допустив можливість існування ще деяких елементів і залишив для них порожні клітки: № 21 – Sc; № 31 – Ga; № 32 – Ge; № 84 – Po; № 43 – Tc; № 75 – Re.

Експериментальну перевірку закон отримав ще за життя Д. І. Менделєєва. Були відкриті Sc, Ga, Ge, Po, які зайняли залишені для них порожні клітки в таблиці. Первинне відкриття Д. І. Менделєєва не отримало визнання на науковому світі. І лише відкриття передбачених елементів, і експериментальне підтвердження передбачених атомних мас зумовило загальне визнання закону до 1890 р. Після того, як закон отримав загальне визнання, з різних сторін неодноразово робилися спроби оспорювати право його відкриття на користь того чи іншого вченого. Але Д. І. Менделєєв відстояв свій пріоритет.

З моменту свого відкриття і до теперішнього часу в таблицю Д. І. Менделєєва не було внесено жодного виправлення. Це унікальний випадок в історії розвитку науки. А ось формулювання самого закону зазнало істотні зміни в результаті розробки квантової теорії будови атома.

Сучасне формулювання періодичного закону: властивості хімічних елементів, а також їх сполук знаходяться в періодичній залежності від заряду ядра (або від порядкового номера елементу). Таке формулювання періодичний закон отримав після відкриття закону Мозлі.

1.2 Закон Мозлі

Мозлі отримував рентгенівські спектри елементів. Рентгенівське випромінювання виникає при бомбардуванні

речовини електронами або опроміненні рентгенівськими променями. Відбувається викидання електронів з внутрішніх шарів атома. На орбіталі, що звільнилися, переходять електрони з дальших від ядра шарів (рис. 1.1).

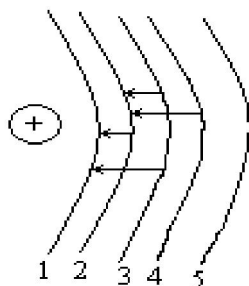


Рис. 1.1. Рух електронів по орбіталях в атомі

Це супроводжується виділенням квантів енергії, так званого характеристичного рентгенівського випромінювання. Згідно з рівнянням Планка:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (1.1)$$

кожному переходу електрона відповідає своя частота ν .

Мозлі відмітив, що спектри всіх елементів схожі між собою і складаються з одних і тих же ліній, але для кожного елементу ці лінії в спектрі зміщені по відношенню до ліній сусіда на постійну величину. Або іншими словами: для будь-яких двох сусідніх елементів різниця частоти випромінювання рентгенівського спектру є постійною величиною: $\nu_1 - \nu_2 = \text{const}$.

Для кожного елементу характерна своя частота випромінювання:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ або хвильове число } \nu = \frac{1}{\lambda}.$$

У 1913 р. Мозлі встановив закон: корінь квадратний з частоти ліній рентгенівського спектру будь-якого елементу є лінійною функцією його порядкового номера:

$$\sqrt{\nu'} = a(z - b) \text{ або } \sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(z - b), \quad (1.2)$$

де a і b – експериментальні константи.

Це рівняння вказує на залежність порядкового номера (z) від частоти випромінювання (ν). За законом Планка, частота ν пов'язана з енергією взаємодії електрона з ядром (формула 1.1). Встановлюється прямий зв'язок z з E : чим більше z , тим більше ν , тим більше енергія тяжіння електрона до ядра. Негативний електрон тим сильніше притягується до ядра, чим більше його заряд. Таким чином, чим більше порядковий номер елементу z , тим більше позитивний заряд ядра. Графічно закон Мозлі можна представити прямолінійною залежністю $\nu' = f(z)$ (рис. 1.2).

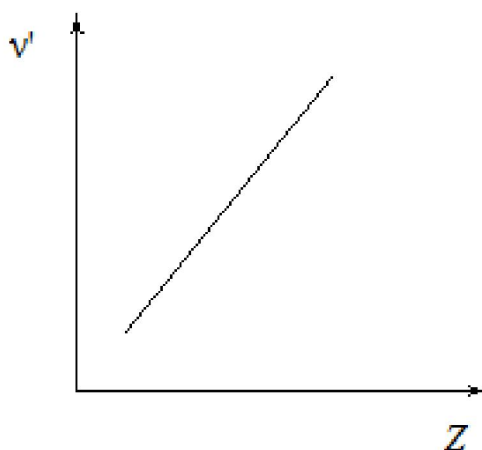


Рис. 1.2. Графічне представлення закону Мозлі

Значення закону Мозлі:

1. підтверджує шарувату будову атома;
2. дозволяє експериментально визначати порядковий номер хімічного елементу;
3. підтверджує правильність розташування елементів в таблиці Д. І. Менделєєва;
4. дозволив розрахувати рентгенівські спектри у той час ще невідомих елементів Re і Hf.

Особливо яскравим підтвердженням закону стало відкриття лантаноїду під порядковим номером № 61 – Прометію Pm. В таблиці Д. І. Менделєєва усі лантаноїди знаходилися в одній клітці з La. І лише рентгенівські спектри показали, що повинен бути елемент під № 61.

1.3 Енергія іонізації та спорідненість до електрону

Існує класифікація елементів в таблиці по кількості електронів на зовнішньому енергетичному рівні. Якщо у елемента на зовнішньому енергетичному рівні знаходиться 1-3 електрони – це метал, а якщо від 4 до 7 електронів – це неметалл, 8 електронів – це інертні гази, що мають саму стійку електрону конфігурацію, ці сполуки не вступають в хімічні реакції. При утворенні хімічного зв'язку одні елементи, щоб отримати на зовнішньому енергетичному рівні стійку електрону конфігурацію, прагнуть віддати електрони, інші – приєднати.

З метою кількісної оцінки здатності атомів віддавати або приєднувати електрони були введені такі поняття, як «енергія іонізації», «спорідненість до електрону», «електронегативність».

Мірою металевих властивостей елемента є енергія іонізації I . *Енергія іонізації* (або потенціал іонізації) – це кількість енергії, необхідна для відриву електрона від незбудженого атома. Енергія іонізації, виражена в електрон-вольтах на атом (eV/атом), чисельно дорівнює потенціалу іонізації:

$$A^0 - e^- = A^+ + I, \quad (1.3)$$

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 гази. Енергію іонізації експериментально визначають з спектральних даних.

У багатоелектронних атомах існує кілька енергій іонізації (стільки, скільки в атомі електронів). При цьому завжди $I_1 < I_2 < I_3$, тому що чим більше позитивний заряд іона, тим сильніше він притягає електрони. Для хімічних реакцій мають значення лише перші енергії іонізації. У кожному періоді величина енергії іонізації із збільшенням порядкового номера зростає, тому зростає заряд ядра і все важче відірвати електрони від ядра металеві властивості в періоді зменшуються.

У межах однієї групи енергія іонізації зверху вниз зменшується, тому що чим більше радіус атома, тим легше від нього відірвати електрон (він розташований далі від ядра). Металеві

властивості в групах ростуть зверху вниз. Fr має більш виражені металеві властивості, ніж Li.

У декададах *d*-елементів енергія іонізації мало змінюється. Енергія іонізації змінюється періодично. Найменше значення *I* мають *s*-елементи I групи (лужні метали), найбільше – *s*- і *p*-елементи VIII групи.

Мірою прояви неметалевих властивостей є енергія спорідненості до електрону. *Енергія спорідненості до електрону (E)* – це кількість енергії, яка виділяється при приєднанні електрона до нейтрального атома A^0 (eV):

$$A^0 + e^- = A^- - E. \quad (1.4)$$

Чим більше *E*, тим більше неметалевими властивостями володіє елемент. Якщо *E* величина позитивна, то електрон притягається до атома і утворює стійкий однозарядний негативний іон (Cl^- , Br^- , I^-). При приєднанні двох і більше електронів до атома енергія спорідненості до електрону завжди має негативне значення, тобто такі іони дуже нестійкі (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} і т.д.). У вільному стані вони не можуть існувати. *E* визначена далеко не для всіх атомів. Але однозначно можна сказати, що найбільшою енергією спорідненості до електрону володіють атоми з електронною конфігурацією s^2p^5 VII групи, тобто галогени, найменшою – атоми елементів з конфігурацією електронів s^1 , s^2 (лужні і лужноземельні метали), s^2p^6 (інертні газы).

У періодах і групах спорідненість до електрону атомів змінюється закономірно відповідно з характером електронних структур атомів елементів. У періодах енергія спорідненості до електрону збільшується зліва направо (неметалічні властивості збільшуються), а в групах зменшується зверху вниз (неметалічні властивості убувають). Наприклад, Хлор і Флуор більшою мірою неметали, ніж Астат. У Астату більше електронів в атомі на електронних шарах і вони сильніше відштовхують електрон, який приєднається до атома.

Енергію спорідненості до електрону розраховують за даними теплових ефектів хімічних реакцій.

1.4 Електронегативність

Ще однією характеристикою елемента може служити його електронегативність. Сучасне визначення електронегативності дав американський учений Л. Полінг в 1932 році. *Електронегативність* – це здатність атомів в молекулі притягувати до себе електрони. Мається на увазі електрони, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку. Очевидно, що у інертних елементів електронегативність відсутня, бо зовнішній рівень в їх атомах завершений і стійкий.

Для кількісної характеристики прийнято вважати міру електронегативності, рівну арифметичній сумі енергії іонізації атома (I) і спорідненості до електрону (E):

$$X = I + E, \quad (1.5)$$

де X – електронегативність атома, а отже, і елемента.

Точно визначити електронегативність неможливо, зазвичай користуються порівняльними величинами. Електронегативність Літію приймають за одиницю і порівнюють з нею електронегативність інших елементів. У періодах електронегативність збільшується зліва направо. У групах електронегативність зменшується зверху вниз. Найбільшу електронегативність мають неметали 6 і 7 груп, а найменшу – лужні метали. Найменше значення електронегативності має Францій – 0,86. При утворенні хімічного зв'язку електрони зміщуються від атома з найменшою електронегативністю до атома з найбільшою електронегативністю: $\text{H}_2^+\text{O}^{2-}$, $\text{Na}_2^+\text{O}^{2-}$, $\text{F}_2^+\text{O}^{2-}$, Na^+H^- .

Значення електронегативності необхідне для визначення таких характеристик хімічного зв'язку як іонності, полярності зв'язку, енергії зв'язку.

Принцип вирівнювання значення електронегативності постулював Сандерс: якщо два і більше атома з різними значеннями електронегативності з'єднуються, то в молекулі їх значення електронегативності вирівнюються і набувають деякого середнього значення. Один атом при утворенні зв'язку притягує електрон і його значення електронегативності зменшується; інший атом втрачає електрон, і його значення електронегативності збільшується. Тому

процес утворення зв'язку супроводжується вирівнюванням енергій цих атомів.

Питання для самоконтролю

1. В чому полягає відмінність сучасного формулювання періодичного закону від того, що було дано Д. І. Менделєєвим?
2. Як періодичний закон ілюструє і підтверджує закон переходу кількості в якість?
3. Який фізичний смисл має порядковий номер і чому хімічні властивості елемента у кінцевому рахунку визначаються зарядом ядра його атома?
4. В чому полягає значення закону Мозлі?
5. Як змінюються радіуси атомів, спорідненість до електрону та електронегативність елементів всередині періоду та при переході від одного періоду до іншого в межах однієї групи?
6. Як змінюються властивості елементів головних підгруп по періодам і в межах однієї групи? Що є причиною цих змін?
7. Чим визначається число *s*-, *p*-, *d*-, *f*- елементів в періодах?
8. Які періоди періодичної системи називають малими, а які великими? Чим визначається число елементів в кожному з них?

Тестові завдання за змістовним модулем «Періодичний закон і періодична система Д. І. Менделєєва»

Встановіть літеру правильної відповіді

1. РОЗТАШУЙТЕ ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ЗА ЗМЕНШЕННЯМ РАДІУСІВ АТОМІВ

А. Al Б. Si В. Mg Г. С

2. ЯКЕ ТВЕРДЖЕННЯ ЩОДО ПОЛОЖЕННЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ПЕРІОДИЧНІЙ СИСТЕМІ Д. І. Менделєєва ПРАВИЛЬНЕ?

- А. неметалічні елементи розміщені наприкінці кожного періоду
Б. кожний період починається неметалічним елементом
В. головні підгрупи містять лише металічні елементи
Г. побічні підгрупи містять лише неметалічні елементи

3. КОЖНА ГРУПА СКЛАДАЄТЬСЯ ІЗ ЕЛЕМЕНТІВ ГРУП

- А. головної
- Б. побічної
- В. головної і побічної

Встановіть відповідність між літерами та цифрами

4. ЕЛЕКТРОННА ФОРМУЛА ВИРАЖАЄ КОНФІГУРАЦІЮ ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ В АТОМАХ

- | | |
|-------------|-------|
| А. d^1s^2 | 1. Sc |
| Б. d^2s^2 | 2. Ti |
| В. d^3s^2 | 3. V |
| Г. d^5s^1 | 4. Cr |
| Д. d^5s^2 | 5. Mn |

Доповніть твердження

5. ЕЛЕКТРОННА ФОРМУЛА ІОНУ S^{2-} МАЄ ВИД _____

Встановіть відповідність між літерами та цифрами

6. ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ ПЕРІОДИЧНОЮ СИСТЕМОЮ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ І БУДОВОЮ ЇХНІХ АТОМІВ

- | | |
|------------------------------|--|
| А. Порядковий номер елемента | 1. Величина заряду ядра атома |
| Б. Номер періоду | 2. Кількість протонів у ядрі |
| В. Номер групи | 3. Кількість електронів у атомі |
| | 4. Кількість електронних шарів |
| | 5. Максимальна кількість електронів, які можуть брати участь в утворенні хімічних зв'язків |

2 БУДОВА АТОМА

2.1 Основні положення квантової механіки

До кінця 18 століття атоми вважалися неподільними. Однак у міру накопичення дослідних даних довелося відмовитися від таких уявлень, так як багато фактів показували, що атоми мають складну будову. У 1911 році відомий англійський учений Ернест Резерфорд запропонував планетарну модель атома. Згідно їй атом складається з позитивно зарядженого ядра, а навколо ядра рухаються негативно заряджені електрони.

Сучасні уявлення про будову атома ґрунтуються на законах квантової механіки. Квантова або хвильова механіка – це розділ фізики, який вивчає рух і взаємодію мікрочастинок, тобто елементарних часток, атомів, молекул і атомних ядер.

Основні положення квантової механіки:

I положення. Матерія дискретна у всіх її формах.

Вперше це положення було сформульовано німецьким ученим Планком в 1900 р. стосовно до процесів випромінювання і поглинання енергії. Енергія (E) випромінюється і поглинається окремими порціями (квантами). Енергія квантів пропорційна частоті (ν) коливань випромінювання (формула 1.1).

II положення. Корпускулярно-хвильова двоїстість – всі мікрочастинки виявляють властивості частинки і властивості хвилі.

Властивості частинки описуються масою (m), імпульсом (P), траєкторією руху (l). Властивості хвилі описуються довжиною хвилі (λ), частотою коливань (ν).

У 1924 році французький вчений Луї де Бройль запропонував рівняння, що зв'язує хвильові і корпускулярні властивості мікрочастинок. Вперше воно було виведено для фотона, проте, його можна застосувати і для інших частинок, наприклад електрона. За встановлений факт в 1929 році Луї де Бройль був удостоєний Нобелівської премії.

Припущенню Луї де Бройля, про корпускулярно-хвильову двоїстість електрона передували твердження М. Планка (1900 р.) – світлова енергія випромінюється і поглинається тілами не безперервно, а періодично, дискретно, тобто окремими порціями –

квантами, що виражено в рівнянні Планка ($E = h \cdot \nu$). Але ж фотон з енергією E володіє і деякою масою m у відповідності з рівнянням Ейнштейна ($E = mc^2$). Із цих рівнянь:

$$\left. \begin{array}{l} E = mc^2 \quad (\text{рівняння Ейнштейна}) \\ E = h \cdot \nu \quad (\text{рівняння Планка}) \end{array} \right\} mc^2 = h\nu \quad (2.1)$$

$$\left. \begin{array}{l} c = \nu\lambda \end{array} \right\} \begin{array}{l} \nu = \frac{mc^2}{h} \\ \lambda = \frac{h}{mc}, \end{array} \quad (2.2)$$

де λ – довжина хвилі;
 m – маса фотона;
 c – швидкість світла.

Експериментально це рівняння було підтверджено в 1927 році Евісом і Джемером (США). Вони спостерігали дифракцію пучка електронів і тим самим підтвердили наявність у електрона хвильових властивостей. Руху макрооб'єктів також відповідають хвильові процеси. Але довжина хвилі, що випромінюється ними дуже мала.

III положення. Як наслідок корпускулярно-хвильового дуалізму в 1927 р. німецьким фізиком Гейзенбергом сформульовано принцип невизначеностей, суть якого полягає у тому, що існують пари фізичних величин, які неможливо визначити одночасно із заданою точністю. Такими є, наприклад, координата частинки і проекція імпульсу на цю ж координатну вісь, енергія і час. *Принцип невизначеності Гейзенберга:* неможливо одночасно точно визначити координати мікрочастинки та її імпульс:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad (2.3)$$

де Δx – невизначеність у знаходженні координати;

Δp – невизначеність у знаходженні складової імпульсу по цій координаті (аналогічно можна записати рівняння для координати z і y).

Зі співвідношення невизначеності Гейзенберга слід:

1) при точному визначенні координати частинки x ($\Delta x \rightarrow 0$), неможливо визначити її імпульс ($\Delta p_x \rightarrow \infty$);

2) неможливо точно розрахувати траєкторію руху частки, можна тільки визначити ймовірність знаходження електрона в даній точці простору.

2.2 Постулати Бора

Стосовно до теорії будови атома ідея квантування енергії була вперше використана датським вченим Нільсом Бором у 1913 р. Бор висунув постулати.

І постулат Бора: атом не випромінює і не поглинає енергію при русі електрона по стаціонарним орбітам. Бор розрахував радіус цих орбіт для атома Гідрогену. Бор представив будову атома як будову частки, в центрі якої знаходиться позитивно заряджене ядро, навколо якого обертаються негативно заряджені електрони. У цьому випадку на електрон діють дві сили:

$$\text{відцентрова (кінетична)} \quad \frac{mv^2}{r} \quad (2.4)$$

$$\text{і доцентрова (кулонівського тяжіння)} \quad \frac{l^2}{r^2}. \quad (2.5)$$

l і m для електрона були відомі з експериментальних даних. Виходить рівняння з двома невідомими: v і r . Для вирішення цього рівняння Бор ввів постулат: момент кількості руху електрона на орбіті (mvr) може приймати не будь-які довільні значення, а тільки строго певні. Математичне вираження цього постулату:

$$mvr = nh/2\pi = nh. \quad (2.6)$$

Число n отримало назву головного квантового числа, воно може приймати тільки значення цілих чисел: $n = 1, 2, 3$ і т.д.

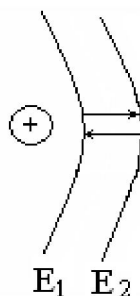
Якщо з рівняння (2.6) виразити швидкість $v = \frac{nh}{2\pi mr}$ і підставити її значення в рівняння (2.1), то отримуємо радіус стаціонарних орбіт Бора:

$$\frac{mn^2h^2}{4\pi^2m^2r^2r} = \frac{l^2}{r^2} \quad \text{або} \quad r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2ml^2} \quad (2.7)$$

II постулат Бора: поглинання або випромінювання енергії відбувається тільки при переході електрона з однієї орбіти на іншу.

Переваги теорії Бора. Бор розрахував для атома Гідрогена частоту випромінювання спектральних ліній і результати розрахунку збіглися з експериментальними даними. Кожному енергетичного переходу відповідає своя частота, своя лінія спектру:

$$E_2 - E_1 = h\nu.$$



$E_2 \rightarrow E_1$ – випускання

$E_1 \rightarrow E_2$ – поглинання.

Теорія Бора – великий крок у розумінні нових квантових закономірностей, з якими зіштовхнулася фізика під час вивчення явищ мікросвіту. Однак з самого початку проявились суттєві недоліки теорії Бора. Перш за все ця теорія була ні послідовною класичною, ні послідовною квантовою, а була напівкласичною-напівквантовою теорією.

Недоліки теорії Бора проявились уже під час її застосування до атома Гідрогена: даючи правильні значення частот спектральних ліній, вона не давала можливості розрахувати їх інтенсивність. За межами теорії залишилося питання поляризації. Спроби побудувати в рамках теорії Бора теорію атома Гелію, найпростішого після Гідрогена атома, закінчились також невдачею. Накінець, теорія Бора не могла пояснити явище дифракції частинок. Тому теорія

Бора дуже важливий, але все ж перехідний етап від класичної механіки до послідовної квантової механіки.

2.3 Поняття про квантові числа, орбіталь, енергетичний рівень і підрівень

У квантовій механіці використовують поняття квантових чисел: n – головного, l – орбітального, m_l – магнітного, m_s – спінового.

Квантова механіка розглядає ймовірність знаходження електрона в просторі навколо ядра. Швидко рухомий електрон, що володіє властивостями хвилі, може перебувати в будь-якій частині простору, що оточує ядро, і різні положення його розглядаються як електронна хмара з певною щільністю негативного заряду.

Електронна хмара – це квантовомеханічна модель, що описує стан електрона в атомі. Щільність електронної хмари нерівномірна. У міру віддалення від ядра електронна щільність зростає і досягає максимального значення на відстані 0,053 нм, а потім поступово падає. Значить, на відстані 0,053 нм від ядра найбільш ймовірно знаходження рухомого електрона. Простір навколо ядра, в якому найбільш ймовірно знаходження електрона, називається орбіталлю.

Основна характеристика стану електрона в полі ядра – це його енергія. Рухомий електрон має три ступені свободи переміщення в просторі, відповідно трьом осям координат і одну додаткову ступінь свободи, зумовлену наявністю у електрона власного обертання навколо своєї осі. Повна енергетична характеристика стану електрона в атомі визначається чотирма параметрами, які отримали назву «квантові числа». Квантові числа описують енергетичний стан електрона в атомі.

Головне квантове число (n) характеризує загальний запас енергії електрона, або його енергетичний рівень. Воно може приймати значення цілих чисел: 1, 2, 3, 4 і більше. Число енергетичних рівнів в атомі відповідає номеру періоду, в якому він знаходиться.

Орбітальне квантове число (l), яке іноді називають побічним квантовим числом, по-перше, характеризує різний енергетичний стан електрона на підрівні, по-друге, обумовлює форму

електронних орбіталей. Орбітальне квантове число l може приймати значення 0, 1, 2, 3, і т.д. Орбітальне квантове число пов'язане з головним квантовим числом співвідношенням $l = n - 1$.

Кожному значенню l відповідає певний підрівень. Для позначення кожного підрівня застосовуються певні літерні позначення.

При $l = 0$ електрони знаходяться на s -підрівні

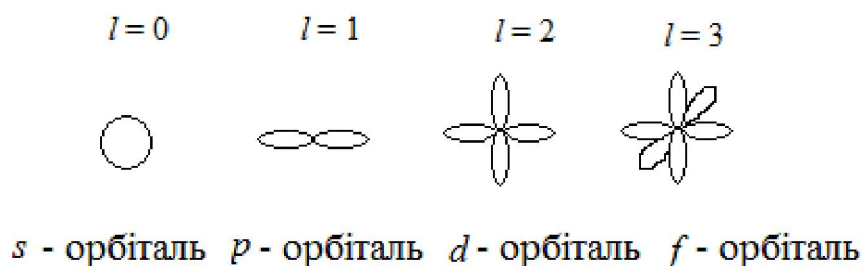
$l = 1$ p - підрівні

$l = 2$ d -підрівні

$l = 3$ f -підрівні.

s -підрівень складається з 1 s -орбіталі; p -підрівень з 3 p -орбіталей; d -підрівень – 5 d -орбіталей; f -підрівень – 7 f -орбіталей.

Так як l обумовлює форму електронних орбіталей, то електронні орбіталі можна зобразити так:



Електрони, що знаходяться на s -підрівні, називають s -електронами; p - підрівні – p -електронами; d -підрівні – d -електронами; f -підрівні – f -електронами.

Перший енергетичний рівень складається з одного s -підрівня, другий – з двох (s і p), третій – з трьох (s , p , d), четвертий – з чотирьох (s , p , d , f).

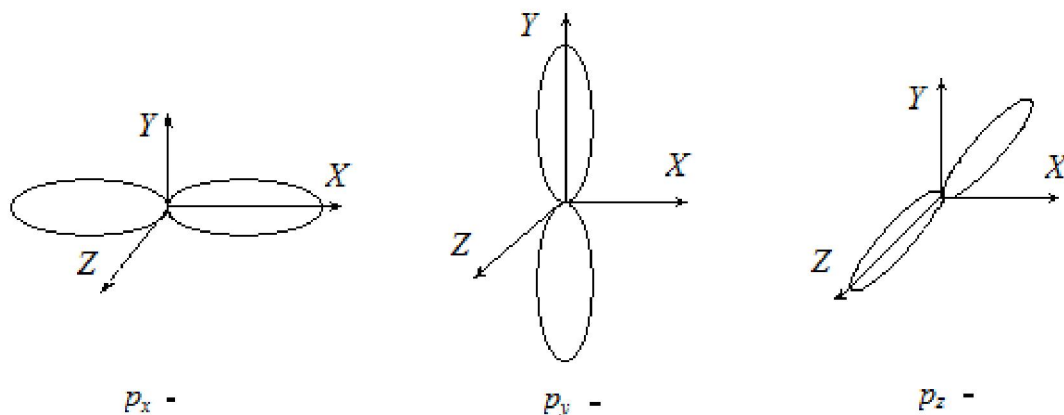
Магнітне квантове число (m_l) вказує на орієнтацію електронної хмари відносно напрямку магнітного поля. Магнітне квантове число набуває цілих позитивних і негативних значень, включаючи 0, в межах $-l$, 0, $+l$ і виражається співвідношенням $m_l = 2l + 1$. Обчислені за цією формулою дані є числом енергетичних станів, в яких можуть знаходитися електрони узятого підрівня (або кількість вічок на підрівні). s -електрони ($l = 0$) мають один стан $m_l = 1$

p -електрони ($l = 1$) три $m_l = -1, 0, +1$

d -електрони ($l = 2$) п'ять $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$

f -електрони ($l = 3$) сім $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

Так p -орбіталі мають форму гантелі або витягнутої об'ємної вісімки, розташованої уздовж однієї з осей координат. Орбіталь, витягнута уздовж осі X , називається p_x -орбітальною, уздовж осі Y – p_y -орбітальною, уздовж осі Z – p_z -орбітальною:



Схематично енергетичний стан змальовують у вигляді енергетичних комірок – квадратиків, в яких електрони позначають стрілками $\uparrow$.

Спинове квантове число (m_s) характеризує обертання електрона довкола власної осі (спин). Спин може бути позитивним і негативним і має два значення: $-1/2$ або $+1/2$ залежно від того, за годинниковою стрілкою ($m_s = +1/2$) або проти годинникової стрілки ($m_s = -1/2$) обертається електрон:



$$m_s = +1/2$$



$$m_s = -1/2.$$

Побудова електронних формул атомів хімічних елементів базується на трьох основних положеннях:

1. принцип Паулі;
2. правило Хунда;
3. принцип найменшої енергії.

Принцип Паулі: в атомі не може бути двох електронів з однаковим значенням всіх чотирьох квантових чисел. Так, два електрони, для яких n , l , m_l однакові, розрізняються за значенням m_s . Таким чином, кожна атомна орбіталь не може бути заповнена більш ніж двома електронами. Існує 2 слідства і 2 обмеження з принципу Паулі.

1 *слідство з принципу Паулі*: максимальне число електронів, яке може знаходитися на даному енергетичному рівні визначається співвідношенням $X_n = 2n^2$.

$$n = 1 \quad X_n = 2 e$$

$$n = 2 \quad X_n = 8 e$$

$$n = 3 \quad X_n = 18 e$$

$$n = 4 \quad X_n = 32 e.$$

2 *слідство з принципу Паулі*: максимальна кількість електронів на підрівні визначається співвідношенням $X_l = 2(2l+1)$.

$$s\text{-підрівень:} \quad l=0 \quad X_l=2$$

$$p\text{-підрівень:} \quad l=1 \quad X_l=6$$

$$d\text{-підрівень:} \quad l=2 \quad X_l=10$$

$$f\text{-підрівень:} \quad l=3 \quad X_l=14.$$

Два обмеження з принципу Паулі:

1. На зовнішньому енергетичному рівні не може бути більше 8 електронів.

2. На передзовнішньому енергетичному рівні не може бути більше 18 електронів.

Правило Гунда: на даному підрівні електрони в атомі розміщуються так, що сумарне число спину їх максимально. Наприклад, при розміщенні трьох електронів на p -підрівні електрони розташовуються поодиноці в кожній комірці

↑	↑	↑
---	---	---

.

$$\sum m_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{3}{2},$$

а не так

↑↓	↑	
----	---	--

 тому, що сумарне спинове число їх менше:

$$\sum m_s = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{1}{2}.$$

І не так

↑	↑	↓
---	---	---

 тому, що $\sum m_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = +\frac{1}{2}$.

Таким чином, електрони у межах даного підрівня (l) розміщуються спочатку поодиноці в кожному вічку (неспарені електрони). На першому енергетичному рівні можуть знаходитися лише два електрони, для яких $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = +\frac{1}{2}$; $-\frac{1}{2}$. Ці електрони розташовані на s -орбіталі, яка є сферою. На другому енергетичному рівні знаходяться 4 орбіталі, причому $2s$ -орбіталь також має сферичну форму.

Окрім s -орбіталі, на другому енергетичному рівні знаходяться p -орбіталі, для яких $n = 2$, $l = 1$, $m_l = -1, 0, +1$.

Послідовність заповнення електронів в атомі регламентується принципом найменшої енергії або принцип черговості заповнення орбіталей, який свідчить: електрони заповнюють орбіталі в порядку збільшення їх енергії. У 1954 р. В. М. Клечковський сформулював 2 правила, згідно з якими і визначається черговість заповнення електронних орбіталей.

1 правило Клечковського: електронна орбіталь заповнюється електронами в порядку збільшення суми $(n + l)$.

2 правило Клечковського: при однакових значеннях суми $(n + l)$ електронна орбіталь заповнюється в порядку послідовного зростання головного квантового числа n .

Розглянемо порядок заповнення енергетичних рівней після $4s$.

	$4s$	$3d$	$4p$	$4d$	$5s$
$n+l$	$4+0=4$	$3+2=5$	$4+1=5$	$4+2=6$	$5+0=5$

Згідно правилам Клечковського енергетичні рівні після $4s$ будуть заповнюватися в наступному порядку: $3d4p5s4d$.

2.4 Електронні і електронно-графічні формули

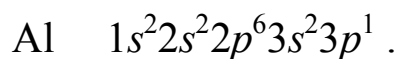
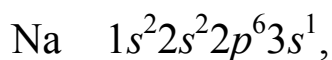
Важливо уміти представити електронну будову будь-якого хімічного елементу, використовуючи таблицю. Д. І. Менделєєва. Представити електронну будову це означає показати, скільки і яких саме електронів знаходиться на кожному енергетичному рівні. Для цього умовимося, що цифри, поставлені перед позначенням підрівнів s -, p -, d -, f -, вказують номер квантового шару (номер енергетичного рівня), а цифри, поставлені справа вгорі в позначення підрівнів s , p , d , f , вказують число електронів на цих підрівнях. Вся ця інформація знаходиться у таблиці.

Номер елементу дорівнює заряду позитивного ядра. А оскільки заряд ядра повністю компенсується електронами в атомі, то номер елементу показує кількість електронів в атомі. Номер періоду вказує число енергетичних рівнів (n).

У таблиці всі елементи по заповненню підрівнів ділять на електронні сімейства. *Електронні сімейства* – це група атомів, в

яких відбувається заповнення одного і того ж підрівня. Всього відомо 4 електронних сімейства: *s*- (позначені червоним коліром), *p*- (помаранчевим), *d*- (синім), *f*- (чорним).

Розглянемо заповнення електронних рівнів елементів 1, 2, 3, 4 періодів. Наприклад, електронні формули Na і Al мають вид:

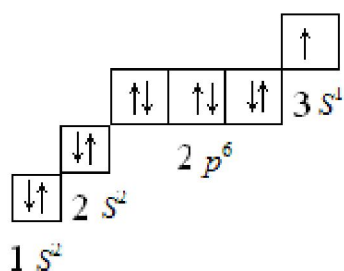


Існує ще одна форма заповнення електронних орбіталей – у вигляді квантових комірок. У кожній комірці можуть знаходитися 2 електрони з протилежними спінами, тобто $\boxed{\uparrow\downarrow}$, а не $\boxed{\downarrow\downarrow}$. При цьому потрібно пам'ятати, що:

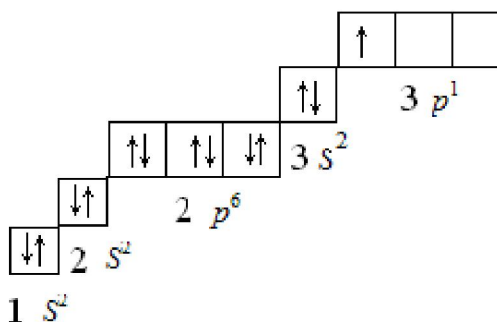
<i>s</i> -підрівень	вміщує	2 електрони
<i>p</i> - підрівень		6 електронів
<i>d</i> - підрівень		10 електронів
<i>f</i> -підрівень		14 електронів.

Приведемо схематично електронні орбіталі за допомогою квантових комірок для Na і Al :

Na



Al



Провал (проскакування) електронів – це перехід електрону зовнішнього рівня на передзовнішній рівень. Це явище спостерігається в Купруму, Хрому, Ніобію, Молібдену і в інших елементах. Наприклад, електронна формула Cr є $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, хоч повинна бути $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$. Перший випадок енергетично вигідніший, оскільки конфігурація d^5 стійкіша. В єдиного елемента Паладію спостерігається подвійне проскакування електронів. Електронна формула Pd є $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$ замість $4s^2 4p^6 4d^8 5s^2$.

2.5 Будова ядра атома

Вперше наявність ядра атома визначив Резерфорд в 1911 році, а в 1932 році радянські учені Іваненко і Гапон довели, що ядра ділимі і складаються з двох видів часток: протонів і нейтронів.

Протон 1_1p – позитивно заряджена частка, що має заряд $+1$, рівний по абсолютній величині заряду електрона. Нейтрон 1_0n – заряду не має, а його маса дорівнює 1.

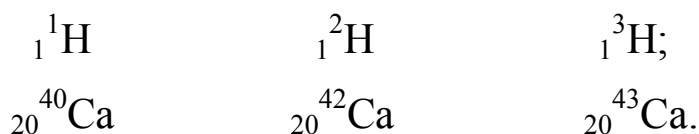
Ядра мають дуже маленькі розміри. Ядро на 4-5 порядків менше, ніж атом. Проте, майже вся маса атома зосереджена в ядрі. Маса одного протона майже в 2000 разів більше маси електрона. Тому при підрахунку атомних мас масою електронів нехтують.

Заряд ядра визначається числом протонів. Масове число A дорівнює сумі чисел протонів і нейтронів: $A=Z+N$, де Z – число протонів, а N – число нейтронів.

Чому нейтрони і протони мають цілі масові числа, а атомна маса елементу визначається дробовою атомною масою? Атомні маси елементів в таблиці складаються з середньої атомної маси всіх ізотопів даного елементу. *Ізотопи* – це атоми, що мають однаковий заряд ядра (число протонів), але різне число нейтронів. Ізотопи мають різну масу.

${}_N^MA$, де A – ізоотп, M – масове число ізоотпа, N – порядковий номер (число протонів або електронів). За відкриття ізоотпів і дослідження їх природи англійський вчений Фредерік Содді був удостоєний нобелівської премії з хімії в 1921 р.

Приклади запису ізоотпів елементів:



Питання для самоконтролю

1. В чому полягають основні положення квантової механіки?
2. Які переваги та недоліки теорії Бора?
3. Що називають електронною хмарою? Чи рівномірна щільність електронної хмари?

4. Що характеризують квантові числа?
5. Які частки є структурними одиницями ядер атомів? Якою масою і яким зарядом вони характеризуються?
6. Як розподілені заряди і маса атома між ядром та електронною оболонкою?
7. Вкажіть порядок заповнення енергетичних рівней після 5s.
8. Напишіть електронну формулу атому Титану.

Тестові завдання за змістовним модулем «Будова атома»

Встановіть літеру правильної відповіді

1. НУКЛІДИ ХЛОРУ ^{35}Cl та ^{37}Cl
- А. містять однакове число електронів
 - Б. мають однакові нуклонні числа
 - В. містять однакове число нейтронів
 - Г. мають однакову масу

2. РОЗТАШУЙТЕ ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ЗА ЗБІЛЬШЕННЯМ ЧИСЛА ЕЛЕКТРОНІВ НА ЗОВНІШНЬОМУ ЕНЕРГЕТИЧНОМУ РІВНІ ЇХНІХ АТОМІВ
- А. F Б. S В. Al Г. Li

Встановіть відповідність у вигляді комбінації чисел і літер

3. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА АТОМІВ ВИРАЖАЄТЬСЯ НАСТУПНИМИ ФОРМУЛАМИ
- | | |
|---|-------|
| 1. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ | А. Pd |
| 2. $4s^2 4p^6 4d^{10}$ | Б. Cr |

Доповніть твердження

4. ІЗОТОПИ – ЦЕ _____

5. ЯДРО АТОМА Ві СКЛАДАЄТЬСЯ З _____ ПРОТОНІВ
ТА _____ НЕЙТРОНІВ

3 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

3.1 Поняття про хімічний зв'язок

Природа сил, які обумовлюють зв'язок між атомами в молекулі, довгий час залишалася невідомою. На початку 19 століття французьким хіміком Бертолле і шведським ученим Бергманом була висунута ідея про те, що прагнення часток до взаємодії викликане силами усесвітнього тяжіння, що діють між ними. Проте, виявилось, що сила взаємодії не пропорційна їх масам. Це привело до відмови від теорії Бергмана-Бертолле. Її змінила електрохімічна теорія, розроблена шведським ученим Берцеліусом в 1810 р. Згідно цієї теорії, хімічний зв'язок мав електричну природу. Проте, теорія Берцеліуса не могла пояснити існування двоатомних молекул, утворених однаковими атомами з однойменними зарядами. Рішення питання про хімічний зв'язок стало можливим лише після відкриття електронної будови атомів, оскільки дозволило встановити роль електронів в утворенні хімічного зв'язку. Вчення про хімічний зв'язок – це центральне питання сучасної хімії. Без нього не можна зрозуміти причин різноманіття хімічних сполук, їх будови і реакційної здатності.

Утворення молекул з атомів приводить до виграшу енергії, оскільки в звичайних умовах молекулярний стан стійкіший, ніж атомний. На зовнішньому енергетичному рівні атомів може бути від одного до восьми електронів. Якщо на зовнішньому рівні міститься максимальне число електронів, яке він може вміщати, то такий рівень називається завершеним.

Завершені рівні характеризуються великою міцністю. Такі рівні мають атоми інертних газів: в гелію – на зовнішньому рівні два електрони (s^2), в останніх – вісім електронів (s^2p^6). Атоми інших елементів мають незавершені енергетичні рівні. В процесі хімічної взаємодії вони завершують їх. Це досягається утворенням загальних електронних пар, приєднанням або віддачею електронів.

3.2 Методи опису хімічного зв'язку

Для квантово-механічного опису хімічного зв'язку існують 2 методи: метод валентних зв'язків (ВЗ) і метод молекулярних орбіталей (МО).

В основі методу ВЗ лежать наступні положення:

а) хімічний зв'язок утворюється двома електронами з антипаралельними спінами;

б) при утворенні хімічного зв'язку відбувається перекривання атомних орбіталей, внаслідок чого між ядрами утворюється область з підвищеною електронною щільністю;

в) хімічний зв'язок утворюється тій атомною орбіталлю, яка сильніше перекривається орбіталлю іншого атома.

Міцність зв'язку залежить від міри перекривання, тому витягнутість гібридних орбіталей приводить до енергетичного виграшу.

В основі методу МО лежать наступні положення:

а) хімічний зв'язок утворюється за рахунок перекривання атомних орбіталей валентних електронів;

б) міцний зв'язок утворюється в тому випадку, якщо атомні орбіталі мають близькі значення енергії і необхідну симетрію;

в) метод МО дозволяє визначити характер і властивості молекулярних орбіталей, що утворюються, їх енергію і послідовність заповнення їх електронами на відмінність від методу ВЗ.

3.3 Типи хімічного зв'язку

Розрізняють основні типи хімічного зв'язку: іонний, ковалентний, металевий, водневий, міжмолекулярної взаємодії.

Іонний зв'язок – це хімічний зв'язок, що виникає за рахунок переходу електронів від одного атома до іншого. Елементи повинні володіти яскраво вираженими металевими і неметалевими властивостями, тобто повинні далеко знаходитися один від одного в періодах в таблиці Д. І. Менделєєва. Основні властивості іонного зв'язку:

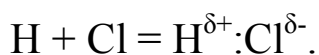
1. неспрямованість, оскільки силове поле іона діє на всіх напрямках;

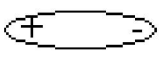
2. ненасичуваність, оскільки взаємодія двох іонів протилежного знаку не компенсує заряду, тому іон притягує інші іони по інших напрямках.

Через ці характеристики іонні сполуки – кристали.

Ковалентний зв'язок – це хімічний зв'язок, який здійснюється електронними парами, він має місце в молекулах простих і складних речовин. Ковалентний зв'язок в основному описується методом ВС. Ковалентний зв'язок має два різновиди: полярний і неполярний. Ковалентний неполярний зв'язок – це хімічний зв'язок, в якому загальна пара електронів в рівній мірі належить обом атомам. Наприклад, це – молекули галогенів, Оксигена, Гідрогена, Нітрогена, двоатомні молекули деяких металів і неметалів: Li_2 , Ga_2 , S_2 .

Основну ж масу хімічних сполук складають з'єднання між атомами різних елементів, що відрізняються по електронегативності. Ковалентний полярний зв'язок – це хімічний зв'язок, здійснюваний за допомогою загальної пари електронів, зміщених у бік більш електронегативного атома (органічні сполуки, вода, сірководень, хлороводень і т.д.). Полярний ковалентний зв'язок утворюється між атомами різних елементів з різною відносною електронегативністю. У цьому випадку електронна хмара зміщується до більш електронегативного атома. Наприклад, HCl , H_2O , H_2S , NH_3 та ін. Утворення молекули хлороводня HCl представляють схемою:



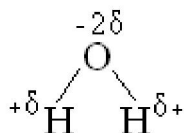
Електронна пара зміщується до атома Хлору, оскільки електронегативність атома Хлору вища, ніж атома Гідрогена. Тому в молекулі HCl електронна щільність біля ядра Хлору буде вища, ніж в ядра Гідрогена. Електричні центри тяжіння позитивних і негативних зарядів в молекулі не збігаються в одній крапці. Вони знаходяться на деякій відстані. Полярна молекула представляє собою маленький електричний диполь  з зарядом δ^- у атома Хлору, а δ^+ – у атома Гідрогена. Такі зв'язки і молекули називають полярними. Заряди атомів в молекулі δ називають

ефективними зарядами, вони менше 1. Кількісною мірою полярності зв'язку є електричний момент диполя P , він визначається співвідношенням:

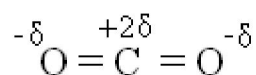
$$P = \delta \cdot l, \quad (3.1)$$

де δ – ефективний заряд, а l – довжина диполя.

Молекули також можуть бути полярними і неполярними залежно від будови молекули. Наприклад,

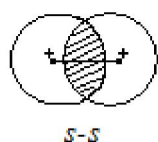


кутова будова:
не компенсуються
електричні моменти диполя,
внаслідок кутової будови
молекули;

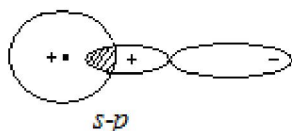


лінійна будова:
компенсуються електричні
моменти диполя, хоча
зв'язки C=O сильно
полярні.

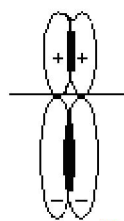
Ковалентний зв'язок може бути σ - або π -зв'язком. σ -зв'язок утворюється по осі, що з'єднує ядра взаємодіючих атомів. π - зв'язок утворюється по обидві сторони від осі що сполучає ядра атомів:



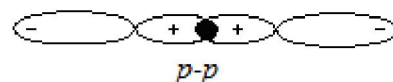
σ -ЗВ'ЯЗОК



σ -ЗВ'ЯЗОК



π -ЗВ'ЯЗОК



σ -ЗВ'ЯЗОК

Деякі випадки перекривання атомних орбіталей не приводять до утворення хімічних зв'язків або дорівнюють нулю:

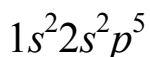


Ковалентний зв'язок характеризується довжиною, енергією, кратністю, спрямованістю і насичуваністю. Довжина зв'язку – це відстань між ядрами атомами в молекулі, яка визначається

експериментально. Хімічний зв'язок тим міцніше, чим менше його довжина. Проте мірою міцності зв'язку є його енергія.

Енергія зв'язку – це кількість енергії, яка необхідна для розриву зв'язку, вимірюється в кДж/моль. Із збільшенням кратності зв'язку енергія зв'язку збільшується, а довжина зменшується. По кратності ковалентний зв'язок може бути одинарним, подвійним і потрійним. Розглянемо на конкретних прикладах.

Молекула F_2

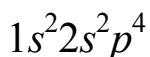


$F - F$

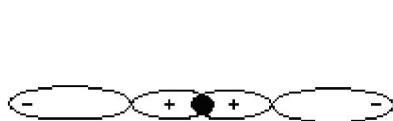


1 σ -зв'язок

Молекула O_2



$O = O$

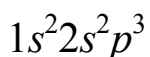


1 σ -зв'язок



2 π -зв'язка

Молекула N_2



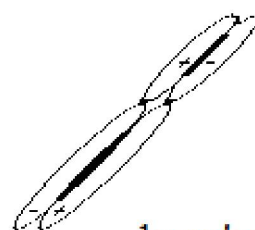
$N \equiv N$



1 σ -зв'язок



1 π -зв'язок



1 π -зв'язок

Спрямованість ковалентного зв'язку можна зрозуміти після розглядання поняття гібридизації атомних орбіталей. Зазвичай атоми формують зв'язки за рахунок електронів різних енергетичних станів. Так для нижче приведених атомів у збудженому стані можливий перехід s - електрона на p -підрівень:

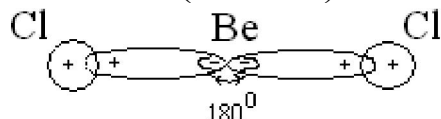
Be $2s^1 p^1$;

B $2s^1 p^2$;

C $2s^1 p^3$.

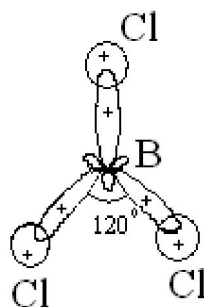
Ці електрони надалі утворюють рівноцінні зв'язки. Це пов'язано з гібридизацією. При гібридизації форма і енергія атомних орбіталей змінюються і утворюються гібридні (змішані) орбіталі однакової форми і енергії. Так для приведених вище атомів характерна гібридизація в молекулах:

BeCl_2 sp -гібридизація (лінійна)

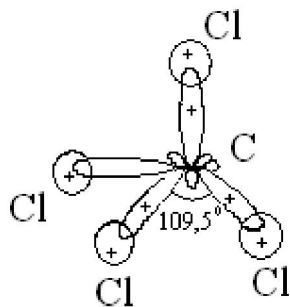


sp -гібридна орбіталь характеризується витягнутістю по одну сторону, що покращує перекривання при утворенні зв'язку.

В молекулі BCl_3 спостерігається sp^2 -гібридизація (трикутна):



В молекулі CCl_4 здійснюється sp^3 -гібридизація (тетраедрична):



Існує два механізми утворення ковалентного зв'язку:

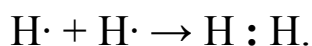
а) обмінний за рахунок перекривання одноелектронних хмар з протилежними спінами;

б) донорно-акцепторний за рахунок двохелектронної хмари одного атома (донора) і вільної орбіталі іншого атома (акцептора).

Донор – це молекула (або іон), що віддає неподілену електронну пару.

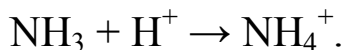
Акцептор – це частка, що приймає електронну пару на вільну орбіталь.

Обмінний механізм виникнення ковалентного зв'язку розглянемо на прикладі утворення молекули водню. Ядро вільного атома водню оточене сферично симетричною електронною хмарою. При зближенні атомів до певного стану відбувається перекривання їх електронних хмар з утворенням молекулярної хмари, що володіє максимальною електронною щільністю в просторі між ядрами. У системі електронів з антипаралельними спинами електронні хмари перекриваються, щільність між ядрами зростає, виникає хімічний зв'язок:



Оскільки знаходження електронної пари з антипаралельними спинами в полі двох ядер енергетично вигідніше, ніж в полі одного ядра, тому можливе утворення зв'язку за рахунок пари електронів, яку дає один атом, і вільної електронної орбіталі іншого атома. Такий механізм утворення ковалентного зв'язку носить назву донорно-акцепторного зв'язку.

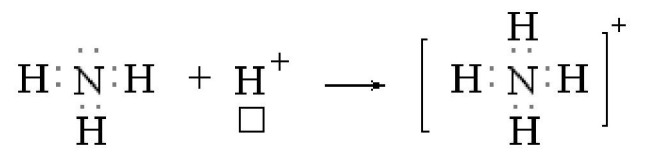
Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку розглянемо на прикладі утворення іона амонія NH_4^+ :



У молекулі аміаку азот має неподілену пару електронів:



Іон водню має одну незаповнену $1s$ -орбіталь. При їх зближенні двохелектронна хмара азоту стає загальною, як для атома азоту, так і для атома водню, тобто вона перетворилася на молекулярну електронну хмару. А значить, виник четвертий ковалентний зв'язок. Процес утворення іона амонія можна представити так:



У іоні амонія чотири ковалентні зв'язки: три атоми водню приєднані до азоту звичайним ковалентним зв'язком, а четвертий –

ковалентним зв'язком, утвореним по донорно-акцепторному механізму. Всі чотири зв'язки рівноцінні.

За рахунок донорно-акцепторного зв'язку утворений цілий клас хімічних сполук, який отримав назву *комплексні сполуки*. Розглянемо структуру комплексних сполук на прикладі гексацианоферрата(III) калія $K_3[Fe(CN)_6]$. Виділяють внутрішню і зовнішню сфери комплексної сполуки. Зовнішню сферу складають іони, що стоять за квадратними дужками, – іони калія. Внутрішню сферу (комплексний іон) складають всі іони, увязнені в квадратні дужки – іони $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Вона включає комплексоутворювач і ліганди, які зв'язані між собою донорно-акцепторним зв'язком. Комплексоутворювачі – іони металів. Лігандами можуть бути негативні іони (Cl^- , CN^- , S^{2-}) або нейтральні молекули (H_2O , NH_3).

Комплексоутворювач характеризується координаційним числом (к.ч. $Fe = 6$), яке показує, скільки лігандов (CN^-) групується довкола комплексоутворювача. Комплексні сполуки відрізняються від подвійних солей, диссоціюючих повністю на всі іони. Міцність комплексних сполук можна виразити через константу нестійкості (K_n). K_n дорівнює відношенню добутку концентрацій іонів, що розпалися, до концентрації самого комплексного іона в ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів. Наприклад:

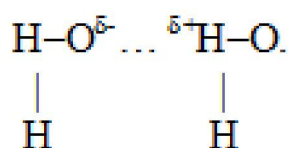
$$K_n = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}$$

Чим більше K_n , тим слабкіше комплекс.

Металевий зв'язок – це багатоцентровий сильно нелокалізований хімічний зв'язок з узагальненими електронами. Металами є кристали (виключення, ртуть) з позитивними іонами металу у вузлах, зв'язаними один з одним узагальненими електронами (електронним газом). Металевий зв'язок подібний до ковалентного зв'язку, оскільки і в його основі лежить об'єднання валентних електронів. Проте, електрони в ковалентному зв'язку знаходяться поблизу об'єднаних атомів і сильно з ними пов'язані. Електрони в металевому зв'язку переміщуються за всім об'ємом кристала і належать всім його атомам. Тому кристали з ковалентними зв'язками крихкі, а з металевими – пластичні, тобто

вони змінюють форму під час удару. Характеристики металів: тепло- і електропровідність на пряму пов'язані з існуванням вільних електронів.

Водневий зв'язок виникає між атомом Гідрогену однієї молекули і електронегативним атомом іншої молекули. Електронегативні елементи частіше всього Оксиген, Флуор, Нітроген (рідше Хлор і Сульфур). Утворення водневого зв'язку пов'язане з дуже малим розміром протона H^+ і відсутністю в нім внутрішніх електронних шарів. Тому H^+ здатний занурюватися в електронну оболонку сусіднього електронегативного атома іншої молекули. Зазвичай водневий зв'язок позначають крапками і цим вказують, що він набагато слабкіший за ковалентний зв'язок (приблизно у 15-20 разів). Проте, водневий зв'язок відповідальний за асоціацію молекул. Наприклад, утворення диміра води:



Міцність водневого зв'язку лежить між міцністю ковалентного зв'язку і міжмолекулярною взаємодією. Міцність зв'язку слабшає з підвищенням температури і із зменшенням агрегатного стану речовини.

Особливо поширені водневі зв'язки в молекулах білків, нуклеїнових кислот і інших біологічно важливих сполук. Водневі зв'язки грають важливу роль в хімії білків, обумовлюють структуру ДНК у вигляді спіралі, в механізмі спадковості, у дії пам'яті. Так білки складаються з амінокислот, сполучених між собою за допомогою пептидних груп. Між атомами водню одного пептидного ланцюга і атомами кисню іншого пептидного ланцюга виникає водневий зв'язок. А оскільки поліпептидний ланцюг зігнутий у вигляді спіралі, водневий зв'язок виникає між окремими її витками. Це внутрішньомолекулярний водневий зв'язок.

Міжмолекулярні взаємодії мають місце в речовинах з молекулярною структурою. Сили міжмолекулярної взаємодії або Ван-дер-ваальсові сили названі на честь голландського фізика, який їх відкрив в 1873 р. Сили міжмолекулярної взаємодії слабкіше ковалентних. У основі їх лежить електростатична взаємодія

диполів, але в різних речовинах механізм виникнення диполів різний.

Розрізняють 3 види Ван-дер-ваальсових сил: 1) *Орієнтаційна взаємодія* (диполь-дипольна) між полярними молекулами (диполями):



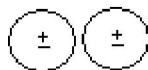
Чим полярніша молекула, тим більше орієнтаційна взаємодія.

2) *Індукційна взаємодія* відбувається за рахунок індукованих диполів в неполярній молекулі при дії на неї постійного диполя:



Чим більше маса диполя і вище полярізуємость молекули, тим сильніше взаємодія.

3) *Дисперсна взаємодія* виникає в результаті взаємодії миттєвих мікродиполів, що з'являються і зникають синхронно:



За відсутності синхронності відбувається відштовхування.

Прямим доказом існування міжмолекулярної взаємодії є перехід благородних газів в рідкий і твердий стан (так вони і були відкриті). Значить, між молекулами інертних газів існує якась взаємодія. У той же самий час ці сили дуже малі, оскільки температура плавлення температура кипіння низькі. Але вони збільшуються із зростанням молекулярної маси, тобто із зростанням числа електронів в молекулі.

3.4 Кристалічний і аморфний стан речовин

У твердому стані більшість речовин має кристалічну будову. У цьому легко переконатися, розколовши шматок речовини, наприклад, металу, або цукру. Зазвичай на зламі добре помітні дрібні грані кристалів. *Кристалічний стан речовин* характеризується правильною формою кристалів, що відображає його внутрішню будову і обумовлено правильним розташуванням часток в кристалі. Це розташування можна представити у вигляді кристалічної решітки – просторового каркаса, утвореного пересічними лініями. В точках пересічення ліній – вузлах ґрат –

лежать центри часток. Кожні грати можна охарактеризувати елементарною коміркою – найменшою частиною кристала, що має всі особливості структури даних грат.

У реальних кристалах ідеальна періодичність декілька порушена, тобто спостерігаються дефекти структури. Кристали також володіють анізотропією. *Анізотропія* – це відмінність фізичних властивостей кристала (міцності, теплопроводності і т.д.) по різних напрямках усередині кристала.

Досліджувати внутрішню структуру кристалів удалося в ХХ столітті після того, як в 1912 р. була відкрита дифракція рентгенівських променів, на якій заснований рентгеноструктурний аналіз. Залежно від природи часток у вузлах кристалічної решітки розрізняють молекулярні, атомні, іонні і металеві гратки.

У вузлах молекулярних граток знаходяться молекули. Вони зв'язані один з одним міжмолекулярними силами. До цих граток належать всі неметали (за винятком вуглецю і сірки), всі органічні сполуки (цукор). Вони мають невелику твердість, легкоплавкі і летючі.

У вузлах атомних граток знаходяться атоми. Вони пов'язані один з одним ковалентним зв'язком. Таких речовин порівняно мало: алмаз, кремній. Ці речовини характеризуються високою твердістю, вони тугоплавкі і практично нерозчинні. Ці властивості обумовлені міцністю ковалентного зв'язку.

У вузлах іонних граток розташовуються, чергуючись, позитивно і негативно заряджені іони. Вони зв'язані один з одним силами електростатичного тяжіння. Більшість солей і оксидів мають іонні гратки. По міцності іонні гратки поступаються атомним, але перевищують молекулярні. Іонні сполуки мають високі температури плавлення, летючість їх невелика.

У вузлах металевих граток знаходяться атоми металу, між якими вільно рухаються загальні електрони.

Аморфний стан речовин – це твердий стан, що характеризується нерегульованим розташуванням часток. Наприклад, скло, смола, клей. Якщо розламати скло, то на його зламі не буде ознак кристала, він гладкий. Відмінність між кристалами і аморфними тілами виявляється по відношенню до нагрівання. Кристали мають фіксовану температуру плавлення, а

аморфні тіла розм'якшуються поступово в довгому температурному інтервалі. У зв'язку з цим аморфні тіла текучі. Наприклад, шматок смоли в теплому приміщенні за декілька тижнів розтікається. Скло вікон протягом багатьох років обпливає, внизу його товщина стає більше, ніж вгорі.

Структура кристалів має далекий порядок, а аморфних тіл – ближній порядок. Кристалічний стан речовини стійкіший, ніж аморфний. Тому перехід аморфного стану в кристалічне можливий, а кристалічного в аморфне – ні. Прикладом може служити кристалізація скла при підвищених температурах, що супроводиться його руйнуванням. Так зване розсклування.

Питання для самоконтролю

1. Які основні типи хімічного зв'язку розрізняють?
2. Що називають іонним зв'язком? Основні властивості іонного зв'язку?
3. Що називають ковалентним зв'язком?
4. Що називають енергією і довжиною зв'язку?
5. Охарактеризуйте донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку.
6. В чому полягає подібність та відмінність металевого та ковалентного зв'язку?
7. Приведіть характеристики водневого зв'язку.
8. Які відмінності міжмолекулярної взаємодії?

Тестові завдання за змістовним модулем «Хімічний зв'язок»

Встановіть літеру правильної відповіді

1. УКАЖІТЬ РЕЧОВИНУ З КОВАЛЕНТНИМ НЕПОЛЯРНИМ ТИПОМ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

- А. NH_3
- Б. N_2
- В. CaI_2
- Г. Mg

2. ТИП КРИСТАЛІЧНИХ ҐРАТОК НАТРІЙ ГІДРОКСИДА

- А. атомні
- Б. молекулярні
- В. іонні
- Г. металічні

3. ЗІ ЗРОСТАННЯМ ВІДНОСНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ МАС СИЛИ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

- А. зростають
- Б. зменшуються
- В. не змінюються

Доповніть твердження

4. РОЗРІЗНЯЮТЬ ТРИ ВИДИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВИХ СИЛ

- А. дисперсна взаємодія
- Б. орієнтаційна взаємодія
- В. _____

5. АНІЗОТРОПІЯ – ЦЕ _____

Встановіть відповідність у вигляді комбінації цифр і букв

6. КРИСТАЛІЧНІ РЕЧОВИНИ

Тип кристалічних ґраток

- 1. Атомні ґратки
- 2. Молекулярні ґратки
- 3. Іонні ґратки

Приклад речовини

- 1. Сірка
- 2. Фосфор
- 3. Бензойна кислота
- 4. Діамант
- 5. Поварена сіль
- 6. Алюмінію оксид
- 7. Мідний купорос

4 ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА ХІМІЧНА РІВНОВАГА

4.1 Швидкість хімічної реакції. Закон дії мас

Розділ хімії, який вивчає швидкості хімічних реакцій і чинники, які впливають на них, називають хімічною кінетикою. Необхідно розрізняти 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. 4.1).

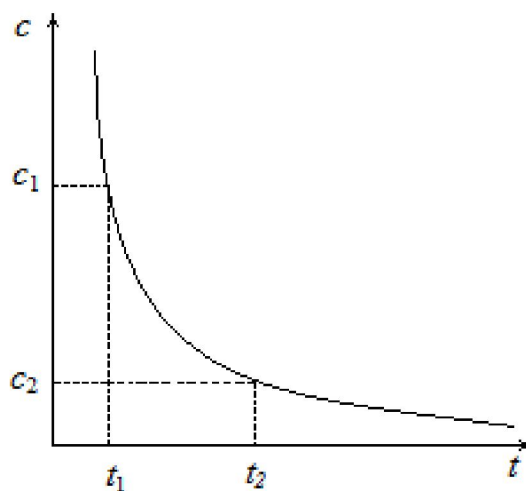


Рис. 4.1. Залежність концентрації реагуючих речовин від часу

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

$$\bar{v} = \frac{\Delta v}{V \cdot \Delta t}. \quad (4.1)$$

Відношення $\frac{v}{V} = C$,

де v – кількість речовини, моль;
 V – об'єм, який займає речовина, л;
 C – концентрація реагенту, моль/л.
Тоді співвідношення (4.1) має вид:

$$\bar{v} = -\frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} = \frac{\Delta C}{\Delta t}, \text{ моль/л} \cdot \text{с.} \quad (4.2)$$

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



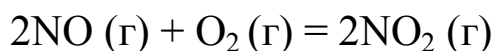
від концентрацій реагуючих речовин згідно закону дії мас:

$$v = k[A]^n \cdot [B]^m, \quad (4.3)$$

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

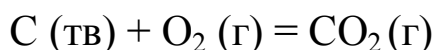


запис кінетичного рівняння наступний:

$$v = k [NO]^2 [O_2].$$

Для гетерогених 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 виражається рівнянням:

$$v = k [O_2].$$

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:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (4.4)$$

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

γ – 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?

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

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

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

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

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (4.5)$$

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:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT}, \quad \operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R} \quad (4.6)$$

Це рівняння показує (рис. 4.2), що при однаковій температурі T швидкість реакції v більше в тих випадках, коли енергія активації менша.

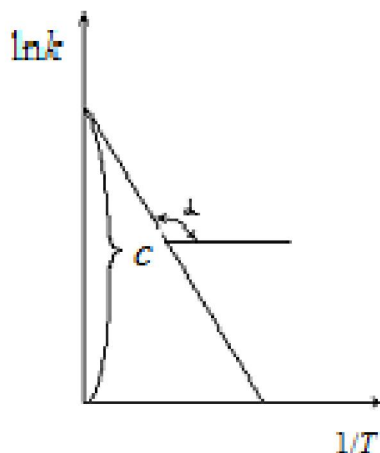
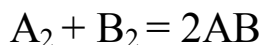


Рис. 4.2. Визначення $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R}$ по рівнянню Арреніуса

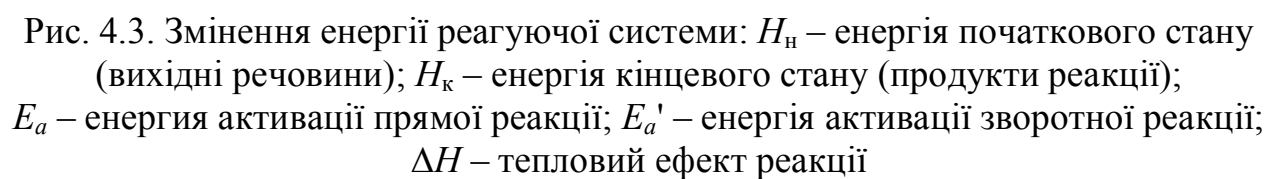
4.2 Каталіз

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 А і В утворили продукт реакції АВ при протіканні хімічної реакції



вони повинні здолати енергетичний бар'єр (рис. 4.3). 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


$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{A} + \text{B} & \rightarrow & \text{A} \cdots \text{B} & \rightarrow & \text{A} + \text{A} \\
 | & & | & & | & & | \\
 \text{A} & & \text{B} & & \text{B} & & \text{B}
 \end{array}$$

вихідні речовини активований кінцеві продукти
 комплекс

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

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):

$$a = \frac{v_{\text{кат}} - v_{\text{хім}}}{m_{\text{кат}}}, \quad (4.7)$$

де $v_{\text{кат}}$ – швидкість реакції в присутності каталізатора,

$v_{\text{хім}}$ – швидкість реакції у відсутність каталізатора,

$m_{\text{кат}}$ – маса каталізатора.

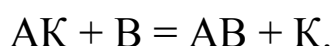
Існують речовини, які можуть змінювати дію каталізатора.

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

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

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

Механізм дії каталізаторів пояснюють утворенням проміжних сполук з однієї 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:

1. *гомогенний каталіз*, при якому каталізатор і реагуючі речовини утворюють одну фазу. Каталізаторами є кислоти, солі перехідних металів, луги.

2. *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.

4.3 Ланцюгові реакції

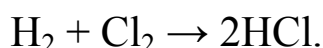
Ланцюгові реакції – це сума (ланцюг) елементарних актів взаємодії за участю активних центрів: атомів, іонів, радикалів, що

володіють неспареними електронами і мають високу реакційну активність. *Радикал* – це частка, що містить неспарені електрони та володіє високою хімічною активністю.

Існує два види ланцюгових реакцій.

1. *Нерозгалужені ланцюгові реакції*, в яких при кожному акті один активний центр утворює молекулу продукту реакції і один новий активний центр. Цей механізм був запропонований в 1918 р. німецьким вченим Вальтером Нернстом.

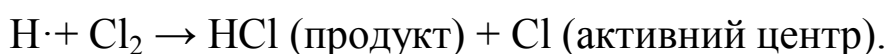
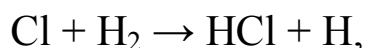
Прикладом протікання нерозгалуженої ланцюгової реакції є синтез хлороводню HCl. Сумарна реакція синтезу HCl



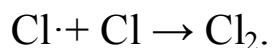
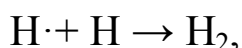
У молекулі Cl₂ за рахунок поглинання кванта світла $h\nu$ або за рахунок нагрівання (ініціювання) відбувається розрив ковалентних зв'язків і утворення вільних радикалів – атомів хлору



Кожен з атомів-радикалів хлору взаємодіє з молекулою водню, утворюючи хлороводень і атом-радикал водню H. Останній у свою чергу реагує з молекулою Cl₂, утворюючи хлороводень і атом-радикал Cl· і т.д. Протікає стадія розвитку ланцюга:

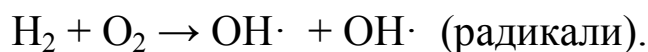


Число ланок може досягати до мільйона молекул HCl. Обрив ланцюга настає при з'єднанні (рекомбінації) однакових радикалів з передачею енергії, що виділяється, стінці судини або домішки:

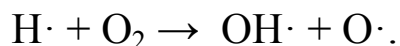
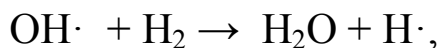


2. *Розгалужені ланцюгові реакції* – реакції, в ході яких кожен акт дає не один, а два і більше нових центрів. Один з них продовжує старий ланцюг, а інші дають початок новим. Наприклад, реакція утворення води з H₂ і O₂.

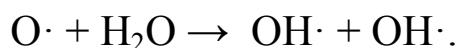
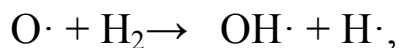
Ініціація:



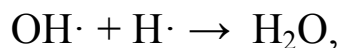
Рост ланцюга:



Розгалудження ланцюга:



Обрив ланцюга:



Змінення стадій розгалужених ланцюгових реакцій у часі можна представити схемою, яку наведено на рис. 4.4.

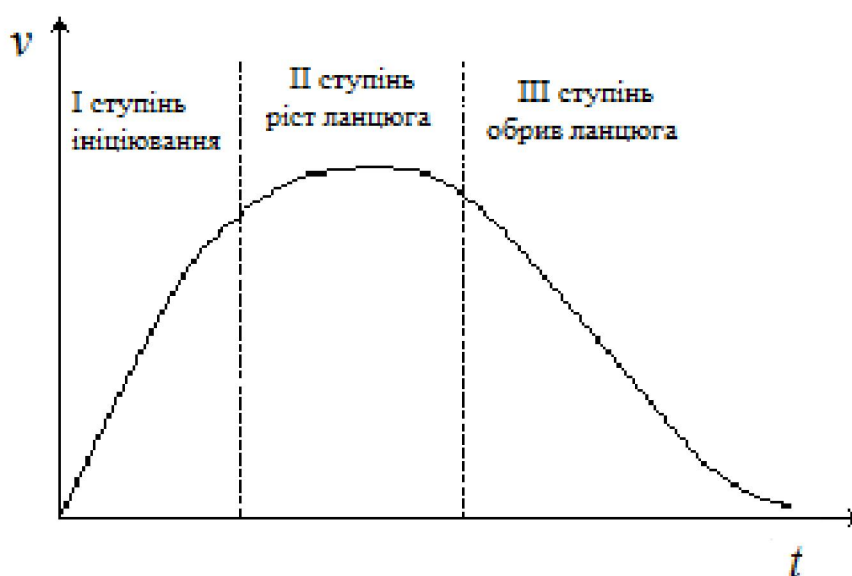


Рис. 4.4. Залежність швидкості розгалуженої ланцюгової реакції від часу

По ланцюговому механізму протікають такі важливі хімічні реакції, як горіння, вибухи, реакції полімеризації, ядерні ланцюгові реакції, що протікають в атомних реакторах або при вибуху атомної бомби. У 1956 році Н. Н. Семенов і Хиншелвуд (англ.) за

дослідження в області вивчення механізму розгалужених ланцюгових реакцій були удостоєні Нобелівської премії в області хімії.

4.4 Теорія горіння. Межі займання газової суміші

Перейдемо тепер до кількісного опису кінетики ланцюгових реакцій. *Довжина ланцюга* – це середнє число ланок (або циклів), яке доводиться на один первинний радикал, отриманий при зародженні ланцюга.

Ланка ланцюга – це сукупність реакцій, яка починається з даного радикала і приводить до його регенерації. Для радикала, що бере участь в простій ланцюговій реакції, є дві можливості: вступити в реакцію продовження ланцюга (позначимо її як α) або реакцію обриву ланцюга (позначимо її через β). Оскільки можливі тільки два випадки, то їх сума дорівнює одиниці:

$$\alpha + \beta = 1. \quad (4.8)$$

Середня довжина ланцюга позначається v і визначається як

$$v = \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{\alpha}{\beta}, \quad (4.9)$$

де v – середня довжина ланцюга;

α – імовірність продовження ланцюга;

β – імовірність обриву ланцюга.

У простому випадку в кожній ланці ланцюга витрачається одна молекула вихідної речовини. Тоді швидкість зародження ланцюгів рівна ω_0 , а швидкість реакції дорівнює:

$$\omega = v \cdot \omega_0. \quad (4.10)$$

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

Позначимо ймовірність обриву – δ , тоді довжина ланцюга в розгалужених реакціях визначається формулою:

$$\nu = \frac{\alpha}{\beta - \delta}. \quad (4.11)$$

Тоді швидкість розгалуженої ланцюгової реакції дорівнює:

$$\omega = \nu \cdot \omega_0 = \frac{\alpha \omega_0}{\beta - \delta}. \quad (4.12)$$

Таким чином швидкість розгалуженої реакції залежить від швидкості обриву і розгалуження ланцюгів. Швидкість реакції зростає при зменшенні різниці $(\beta - \delta)$ і стає нескінченно великою при $\beta = \delta$. За таких умов газова суміш запалала. Тому рівність вірогідності обриву і розгалуження ланцюгів є умовою межі займання газових сумішей. Межі займання залежать від наступних факторів: температури, тиску, радіусу реакційної судини і концентрації вихідних речовин. На рис. 4.5 показано, за якими умовами відбувається займання суміші.

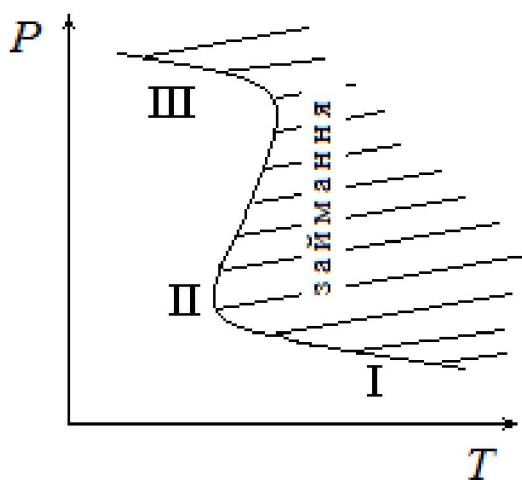


Рис. 4.5. Умови займання суміші

При низькому тиску і температурі реакція не відбувається. Збільшуючи температуру або тиск можна досягти нижньої межі займання. Він пояснюється тим, що із збільшенням тиску сповільнюється швидкість руху радикалів до стінок судини і, отже, зменшується вірогідність їх обриву.

Окрім нижньої межі займання для більшості вибухових процесів існує друга (верхня) межа займання, пов'язана із загибеллю радикалів в об'ємі при підвищеному тиску. У деяких випадках спостерігається ще третя межа. Вона, як правило обумовлена тепловим вибухом.

Розглянемо залежність межі займання від тиску, температури газової суміші і радіусу судини, в якій знаходиться дана суміш. Необхідно відзначити, що до зміни числа радикалів ведуть лише два процеси: обрив і розгалуження ланцюга. Реакція продовження ланцюга не веде до зміни числа радикалів, тому її ймовірність α випадає з подальшого розгляду. Оскільки ми розглядаємо два процеси – обрив і розгалуження ланцюгів, то сумарна їх ймовірність дорівнює одиниці, так як:

$$\beta + \delta = 1. \quad (4.13)$$

Нехай реакція обриву відбувається як в об'ємі (при потрійних зіткненнях), так і на поверхні в дифузній області. Реакція розгалуження відбувається при подвійних зіткненнях. Тоді:

$$\beta = \frac{Z_m + Z_c}{Z_0 + Z_m + Z_c}, \quad \delta = \frac{Z_0}{Z_0 + Z_m + Z_c}, \quad (4.14)$$

де Z_m – число обривів за одиницю часу (в 1 с) при трійних зіткненнях у об'ємі;

Z_c – число обривів за одиницю часу на стінках;

Z_0 – число розгалуджень за одиницю часу при двойних зіткненнях.

Якщо умова займання відповідає рівнянню (4.13), то можна записати:

$$\frac{Z_m}{Z_0} + \frac{Z_c}{Z_0} = 1. \quad (4.15)$$

Розрахуємо кількість зіткнень радикала, перш ніж він продиффундує до стінки і загине на ній. Формула квадратичного зсуву молекули при дифузії виведена Ейнштейном і Смолуховським і має вигляд:

$$X^2 = 2Dt, \quad (4.16)$$

де X – зсув молекули при дифузії;

D – коефіцієнт дифузії;

t – час.

D відповідно до молекулярно-кінетичної теорії газів дорівнює:

$$D = \frac{1}{3} \cdot l \cdot \omega, \quad (4.17)$$

де D – коефіцієнт дифузії;

l – довжина вільного пробігу;

ω – середня швидкість руху молекули.

Тому рівняння для зсуву молекули має вигляд:

$$X^2 = \frac{1}{3} l t \omega, \quad (4.18)$$

де ωt – це шлях, який проходить радикал до стінки. Число зіткнень на цьому шляху дорівнює:

$$n = \frac{\omega t}{l} \text{ або } n = \frac{3}{2} \frac{X^2}{l^2}. \quad (4.19)$$

Число зіткнень точніше можна записати в наступному вигляді:

$$n = \frac{3X^2\pi}{4l^2}. \quad (4.20)$$

Якщо врахувати радіус посудини, то рівняння для знаходження середнього числа зіткнень матиме вигляд:

$$\frac{r^2}{n} = \frac{r^2\pi}{4l^2}, \quad (4.21)$$

где r – радіус посудини.

Реакція розгалуження ланцюга відбуватиметься не при кожному подвійному зіткненні. Якщо вона відбувається при ϕ зіткненнях, тоді при дифузії кожного радикала до стінки, де відбувається його загибель, станеться $\frac{r^2\pi}{4l^2\phi}$ розгалужень. З іншого

боку, це число дорівнює відношенню числа розгалужень до обривів, тобто

$$\frac{Z_0}{Z_c} = \frac{r^2 \pi}{4l^2 \varphi} \text{ або } \frac{Z_c}{Z_0} = \frac{4l^2 \cdot \varphi}{r^2 \pi} . \quad (4.22)$$

Оскільки потрібні зіткнення пропорційні кубу, а подвійні квадрату тиску, то відношення числа потрібних зіткнень, що приводять до обриву, до подвійних зіткнень, що приводять до розгалуження, рівне:

$$\frac{Z_m}{Z_0} = \frac{p\varphi}{b} . \quad (4.23)$$

У цьому рівнянні враховано, що лише φ подвійних зіткнень від загального числа веде до розгалуження; b – коефіцієнт пропорційності подвійних і потрібних зіткнень. Підставивши вирази (4.22) і (4.23) в умову межі займання, отримаємо:

$$\frac{4}{\pi} \frac{\varphi l^2}{r^2} + \frac{\varphi p}{b} = 1 . \quad (4.24)$$

Довжина вільного пробігу l зворотно пропорційна тиску $l = l_0/p$; величина $1/\varphi$ – це число активних зіткнень, що приводять до розгалуження, і відповідно до закону Ареніуса рівна:

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{1}{\varphi_0} e^{-\frac{E_a}{RT}} , \quad (4.25)$$

де E_a – енергія активації розгалужень.

Отже, умова межі займання запишеться у наступному виді:

$$\frac{4l_0^2}{r^2 p^2 \pi} = \frac{p}{b} = \frac{1}{\varphi_0} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ або } p^3 - \frac{b}{\varphi_0} e^{-\frac{E_a}{RT}} p^2 + \frac{4bl_0^2}{r^2 \cdot \pi} . \quad (4.26)$$

Кінцеве рівняння меж займання має вид:

$$p^3 - Ae^{-\frac{E_a}{RT}} p^2 + B = 0, \quad (4.27)$$

$$\text{де } A = \frac{b}{\varphi_0}, \quad B = \frac{4bl_0^2}{r^2\pi}.$$

Досліджуємо це рівняння більш детально, для цього перепишемо його у наступному виді:

$$(p - Ae^{-\frac{E_a}{RT}}) = -\frac{B}{p^2} \lim_{x \rightarrow \infty}. \quad (4.28)$$

Рішаємо це графічно (рис. 4.6). Для цього побудуємо графіки двох функцій:

$$y_1 = -\frac{B}{p^2}; \quad y_2 = p - A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (4.29)$$

Точки перетину цих графіків дадуть вирішення рівняння. Крива $y_1 = -B/p^2$ складається з двох симетричних частин, лежачих нижче за вісь тиску. Функція y_2 є прямою лінією, проходящою під кутом 45° до осей координат. Ця пряма відсікає негативний відрізок на осі v , причому тим більший по абсолютній величині, чим вище температура T .

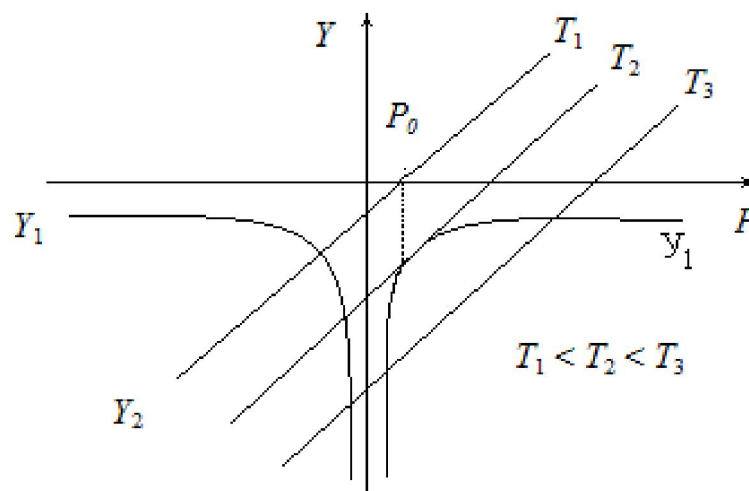


Рис. 4.6. Залежність температури займання від тиску

При низьких температурах ($T = T_1$) пряма не пересікає правої гілки кривої. Це означає, що рівняння має один дійсний негативний корінь, який не має фізичного змісту (тиск негативний). Тому займання не відбувається.

Підвищимо температуру до $T = T_2$. В цьому випадку пряма стосуватиметься правої гілки кривої. Рівняння має два корені – негативний і позитивний. Позитивний корінь означає, що при тиску $P = P_0$ відбувається займання. При температурі $T_3 > T_2$ – два дійсні позитивні корені, які відповідають двом межам займання.

Розглянемо, як змінюватимуться межі займання залежно від радіуса реакційної судини. Величина r входить в постійну B :

$$B = \frac{4bl^2}{\pi r^2}, \quad (4.30)$$

яка визначає форму кривої $y_1 = -B/p^2$. На рис. 4.7 показана права гілка кривих функції y_1 для трьох значень $B = 0,5$; 1 і 2:

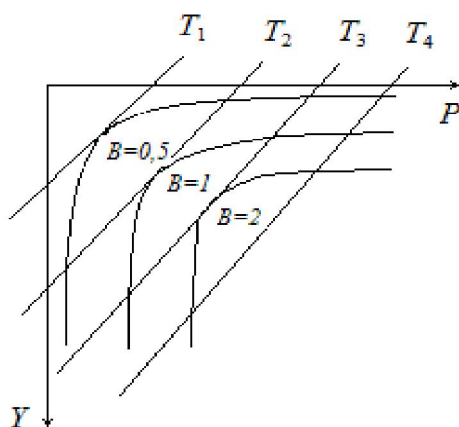


Рис. 4.7. Межі займання в залежності від радіуса реакційної посудини

Видно, що чим більше r , тим менше B , тим лівіше лежить крива. Проводячи дотичні до кожної кривої, бачимо, що чим більше r , тим менше температура, відповідна мису займання. Якщо узяти ледве більшу температуру T_4 , то можна бачити, що r істотно впливає лише на нижню межу займання. Чим більше радіус судини, тим при нижчій температурі і при меншому тиску відбувається займання, оскільки важче обрив радикала на стінках. Займання

також залежить від зміни концентрації радикалів і визначається кінетичним рівнянням:

$$C = \omega_0 \cdot t. \quad (4.31)$$

Зменшення концентрації вихідних речовин призводитиме до зниження швидкості реакції, а потім і до її повного припинення. Крива накопичення кінцевих речовин залежно від часу має вигляд, представлений на рис. 4.8:

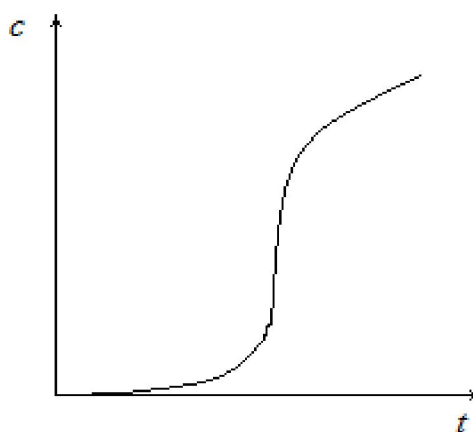
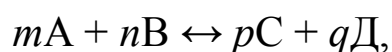


Рис. 4.8. Залежність концентрації кінцевих продуктів реакції від часу

4.5 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:

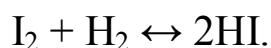


$$\nu_1 = \nu_2.$$

В 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:

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

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

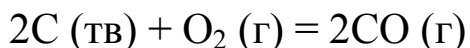
K – константа хімічної рівноваги дорівнює відношенню констант швидкості прямої і зворотної реакцій. У загальному вигляді для реакції:



$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{зв}}} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} = K. \quad (4.32)$$

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

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

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:



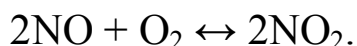
Якщо зовнішня дія виразиться в збільшенні концентрації азоту або водню, то воно сприяє реакції, що викликає зменшення концентрації цих речовин, і отже, рівновага зміститься у бік продукту реакції. Відповідно збільшення концентрації аміаку зміщує рівновагу у бік вихідних речовин.

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'єма), а в правій – 2 моль (2 об'єма). 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:

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

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.

Питання для самоконтролю

1. Що вивчає хімічна кінетика?
2. Від яких факторів залежить швидкість хімічної реакції? Дайте визначення ЗДМ.
3. Що називають константою швидкості хімічної реакції, у чому полягає її фізичний зміст?
4. Який фактор визначає можливість здійснення хімічної реакції при зіткненні часток реагентів? Що називають енергією активації і активним комплексом?
5. Сформулюйте правило Вант-Гоффа. Що називають температурним коефіцієнтом швидкості реакції?
6. Що називають каталітичними реакціями, каталізаторами та інгібіторами?
7. Який стан хімічної системи називають хімічною рівновагою? Чому хімічна рівновага динамічна? Які концентрації реагентів називають рівноважними?
8. Якими параметрами характеризується хімічна рівновага? До чого приводить змінення одного з параметрів?

Тестові завдання за змістовним модулем «Хімічна кінетика та хімічна рівновага»

Встановіть літеру правильної відповіді

1. РІВНЯННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ШВИДКОСТІ ГАЗОФАЗНОЇ РЕАКЦІЇ $2\text{A} + \text{B} + \text{D} = \text{F}$ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЙ КОМПОНЕНТІВ

А. $v = k [\text{A}] [\text{B}] [\text{D}]$

В. $v = k [\text{A}] [\text{B}]$

Б. $v = k [\text{A}]^2 [\text{B}] [\text{D}]$

Г. $v = k [\text{A}] [\text{D}]^2$

2. ВКАЖІТЬ РЯД ЗБІЛЬШЕННЯ ШВИДКОСТЕЙ РЕАКЦІЙ

А. $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$ $E_a = 22 \text{ кДж/моль}$

Б. $\text{I} + \text{H}_2 = \text{HI} + \text{H}$ $E_a = 140 \text{ кДж/моль}$

В. $\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}$ $E_a = 81 \text{ кДж/моль}$

3. ТЕМПЕРАТУРНИЙ КОЕФІЦІЄНТ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ДОРІВНЮЄ 2. ПРИ ПІДВИЩЕННІ ТЕМПЕРАТУРИ НА 30 °С ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ ЗБІЛЬШУЄТЬСЯ В _____ РАЗ
 А. 60 Б. 30 В. 15 Г. 8 Д. 4

4. ЯКЩО ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 20 °С РЕАКЦІЯ З ТЕМПЕРАТУРНИМ КОЕФІЦІЄНТОМ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ 2 ПРОТІКАЄ ЗА 2 ХВ, ТО ПРИ 0 °С ТРИВАЛІСТЬ РЕАКЦІЇ СКЛАДАЄ
 А. 4 хв Б. 8 хв В. 2 хв Г. 16 хв

5. ДЛЯ РЕАКЦІЇ $X + Y = Z$ ПРИ $[X] = 2$ МОЛЬ/Л ТА $[Y] = 1$ МОЛЬ/Л ШВИДКІСТЬ ДОРІВНЮЄ 0,3 МОЛЬ/ЛГОД. КОНСТАНТА ШВИДКОСТІ ДОРІВНЮЄ
 А. 0,1 Б. 0,15 В. 0,2 Г. 0,4 Д. 0,6

Встановіть відповідність між цифрами та літерами

6. ЗСУВ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ	
<i>Значення константи рівноваги</i>	<i>Зсув хімічної рівноваги</i>
1. $K = \infty$	А. реакція практично повністю протікає у зворотному напрямку
2. $K = 1$	Б. реакція протікає в прямому напрямку практично необоротно
3. $K = 0$	В. прямий і зворотний напрямки протікання реакції рівноімовірні

7. ФАЗИ ЛАНЦЮГОВОЇ РЕАКЦІЇ СИНТЕЗУ ВОДИ З ВОДНЮ Й КИСНЮ

<i>Фаза</i>	<i>Назва</i>
1. $H\cdot + OH\cdot = H_2O$	А ініціювання
2. $O\cdot + H_2 = OH\cdot + H\cdot$	
3. $H_2 + O_2 = 2OH\cdot$	
4. $H\cdot + H\cdot = H_2$	Б. ріст ланцюга
5. $O\cdot + H_2O = 2OH\cdot$	
6. $H\cdot + O_2 = O\cdot + OH\cdot$	
7. $OH\cdot + OH\cdot = H_2O_2$	В. обрив ланцюга

5 ТЕОРІЯ РОЗЧИНІВ

5.1 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 інш. 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 (ω) – це безрозмірна величина, яка дорівнює відношенню маси розчиненої речовини до загальної маси розчину. ω виражають в долях речовини або у відсотках:

$$\omega_{\text{реч}} = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{р-ну}}}, \quad (5.1)$$

де ω – масова доля розчиненої речовини;

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

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

Молярна частка (N) – це відношення кількості розчиненої речовини або розчинника до суми кількостей всіх речовин, які складають розчин:

$$N_1 = \frac{v_1}{(v_1 + v_2)}, \quad (5.2)$$

де v_1 і v_2 – число моль розчиненої речовини та розчинника.

Молярна концентрація (C_m) – фізична величина, яка дорівнює відношенню кількості розчиненої речовини до об'єму розчину. C_m вимірюється в моль/л:

$$C_m = \frac{v}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \quad (5.3)$$

де C_m – молярна концентрація;

v – кількість речовини, яка міститься у розчині, моль;

V – об'єм розчину, л;

m – маса розчиненої речовини, г;

M – 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 до маси розчинника, виражається в моль/кг:

$$m = \frac{v}{m_{\text{розчинника}}}, \quad (5.4)$$

де v – кількість розчиненої речовини, моль;

$m_{\text{розчинника}}$ – 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

$$C_n = \frac{v_e}{V} = \frac{m}{M_e \cdot V}, \quad (5.5)$$

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

V – об'єм розчину, л;

m – 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:

$E_{\text{кислоти}} = M_{\text{кислоти}} / \text{основність кислоти (число Н)}$.

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

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

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

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

Наприклад: $E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2 \cdot 1} = \frac{106}{2} = 53$ г/моль,

де M – молярна маса речовини.

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

$$T = \frac{m}{V}. \quad (5.6)$$

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

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \Rightarrow V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2. \quad (5.7)$$

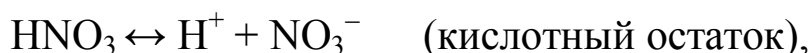
5.2 Теорія електролітичної дисоціації

Відомо, що 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 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Електролітична дисоціація – це процес розпаду електролітів на іони при розчиненні їх у воді. Зворотний процес – асоціація. Теорія електролітичної дисоціації вперше була сформульована Сванте Арреніусом. Розглянемо основні положення цієї теорії:

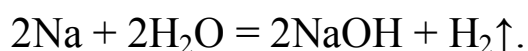
1. Електроліти при розчиненні у воді в більшій або меншій мірі розпадаються на іони.

2. 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:



3. 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^+) знаходяться у водному розчині, а атоми натрію (Na^0) реагують з водою, при цьому виділяється водень і утворюється гідроксид натрію:



Властивості електролітів різною мірою дисоціювати на іони виражається ступенем дисоціації. *Ступінь дисоціації* (α) – 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 α буде дорівнювати:

$$\alpha = \frac{n}{N}. \quad (5.8)$$

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.

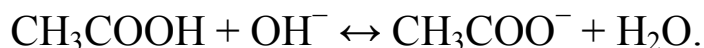
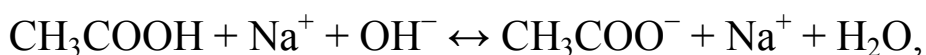
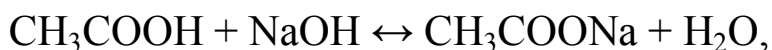
Сильні електроліти: майже всі солі; нітратна кислота HNO_3 , сульфатна кислота H_2SO_4 , хлоридна кислота HCl , бромидна кислота HBr , йодидна кислота HI (найсильніша кислота); гідроксиди літію LiOH , натрію NaOH , калію KOH , барію $\text{Ba}(\text{OH})_2$ і кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Сильні електроліти при розчиненні у воді практично повністю дисоціюють на іони, в рівняннях пишуться у вигляді іонів.

Слабкі електроліти: фторидна кислота HF , ціанідна кислота HCN , сульфідна кислота H_2S , карбонатна кислота H_2CO_3 , силікатна кислота H_2SiO_3 , ортофосфатна кислота H_3PO_4 , боратна кислота H_3BO_3 , всі органічні кислоти (наприклад, форміатна HCOOH і ацетатна CH_3COOH кислоти); гідроксид амонію NH_4OH 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 гідроксидом натрія:



Ще однією кількісною характеристикою дисоціації є константа дисоціації. *Константа дисоціації* – це константа рівноваги, яка відповідає дисоціації слабкого електроліту. Вона характеризує здатність електроліту диссоціювати 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 слабкого електроліту ацетатної кислоти:



$$K_{\text{д}_1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$



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



$$K_{\text{д}} = K_{\text{д}_1} \cdot K_{\text{д}_2} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$

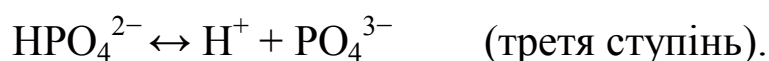
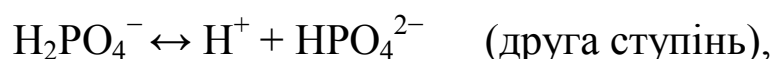
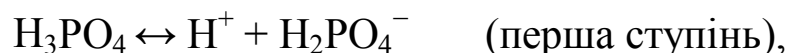
Чим вище $K_{\text{д}}$ (константа дисоціації), тим сильніше електроліт, тим краще він диссоціює. $K_{\text{д}}$ залежить від природи електроліту, природи розчинника, температури, але не залежить від концентрації електроліту.

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 диссоціюють на іони водню – катіони та кислотні залишки – аніони. Основність кислот визначається числом іонів водню, які утворюються при дисоціації однієї її молекули. Так HCl , HNO_3 – одноосновні кислоти; H_2S , H_2SO_4 , H_2CO_3 – двохосновні кислоти; H_3PO_4 , H_3AsO_4 – трьохосновні кислоти.

Двох- и багато основні кислоти диссоціюють ступінчасто. Наприклад,



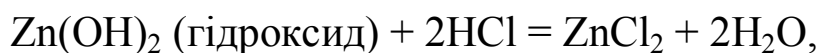
Гідроксиди (основи) – це електроліти, які при дисоціації утворюють як аніони лише гідроксид-іони. Наприклад, дисоціація сильного гідроксиду натрію:



Гідроксиди у воді дисоціюють на іони металу і гідроксид-іони. Кислотність гідроксидів визначається числом гідроксильних груп в його молекулі. Наприклад, NH_4OH – 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:

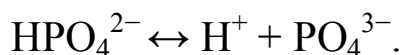


В залежності від складу розрізняють наступні типи солей: середні, кислі, основні, двійні і комплексні.

Кислі солі (NaHSO_4 , 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:



←—————
α збільшується

5.3 Водневий і гідроксильний показники

Вода як слабкий електроліт у незначному ступені дисоціює на іони H^+ і OH^- :



Іони H^+ і OH^- знаходяться у рівновазі з недисоційованими молекулами води H_2O . Константа дисоціації цієї реакції має вид:

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

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

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

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

$$K_w = [H^+]\cdot[OH^-]=10^{-7}\cdot10^{-7}=10^{-14}.$$

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

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

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

$$pH + pOH = 14.$$

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

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

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

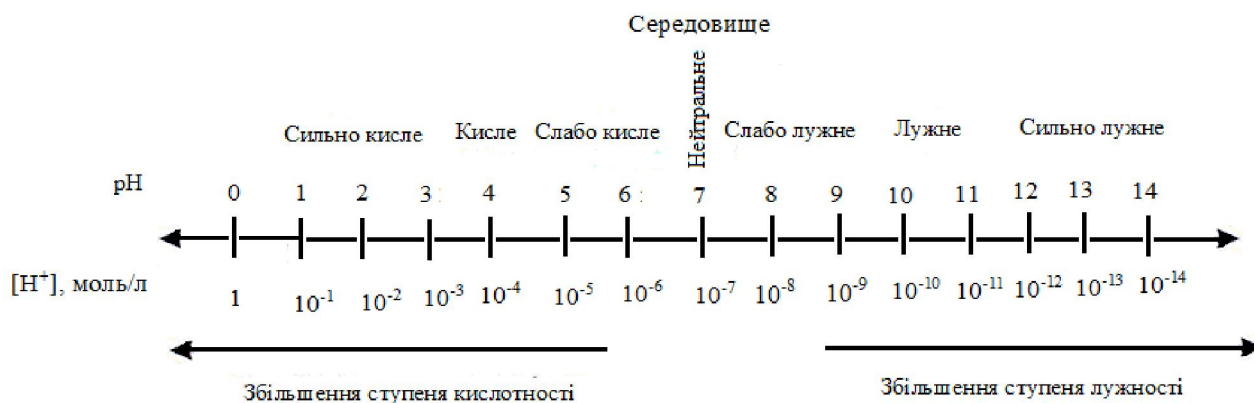
де $[H^+]$ – концентрація іонів водню, моль/л.

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

Концентрацію гідроксид-іонів також виражають за показником ступеня їх концентрації pOH :

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

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



Приклад розрахунку показників кислотності. Визначити $[\text{OH}^-]$, pH і pOH, якщо концентрація іонів водню $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ 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 pH розчинів найчастіше визначають за індикаторами. Індикаторний метод ґрунтується на тому, що різні індикатори змінюють своє забарвлення за різних значень pH: метилоранж за $\text{pH} = 4,4$, лакмус – за $\text{pH} = 7$, фенолфталеїн – за $\text{pH} = 9$. Є індикатори, здатні змінювати своє забарвлення у разі послідовної зміни pH.

Для багатьох процесів величина pH має велике значення. Кров людини та тварин має постійне значення водневого показника. Рослини можуть нормально рости лише при значеннях pH 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 pH.

5.4 Гідроліз солей

Ще одним процесом, який виникає при розчиненні речовин, є гідроліз. Розчини солей мають лужну, кислотну 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 слабкого електроліту. Будь-яку сіль можна представити, як продукт взаємодії гідроксиду і кислоти в реакції нейтралізації. Солі можуть бути утворені:

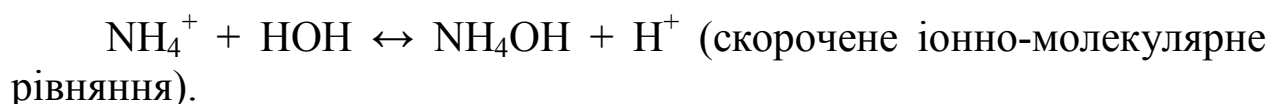
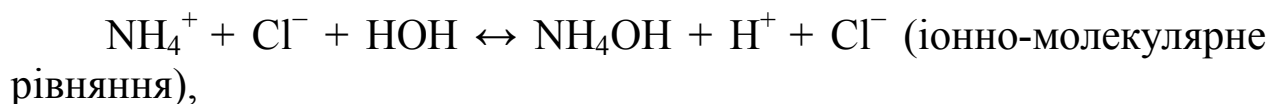
1. сильною кислотою і сильним гідроксидом (Na_2SO_4 , KCl);
2. сильною кислотою і слабким гідроксидом (NH_4Cl , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$);
3. слабкою кислотою і сильним гідроксидом (CH_3COONa , K_2S);
4. слабкою кислотою і слабким гідроксидом ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$).

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, $\text{pH} < 7$.

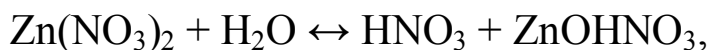
У гідролізі приймає участь катіон солі. Наприклад:

а) Гідроліз солі NH_4Cl .



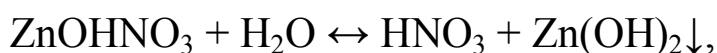
б) Гідроліз солі $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

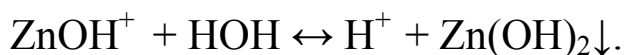
1 ступінь:



Якщо зв'язувати іони H^+ , то гідроліз проходить по другому ступеню.

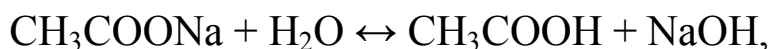
2 ступінь:





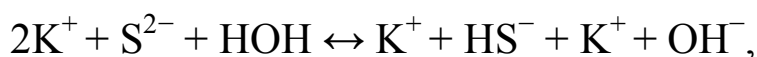
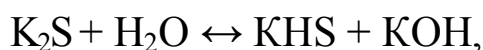
3. *Солі третьої групи* мають лужну реакцію, $\text{pH} > 7$. У гідролізі приймає участь аніон солі. Наприклад:

а) Гідроліз солі CH_3COONa .



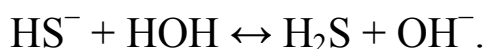
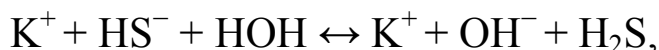
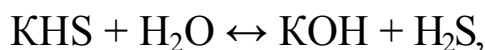
б) Гідроліз солі K_2S .

1 ступінь:



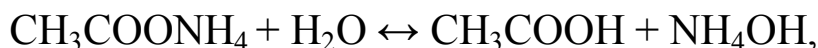
Якщо зв'язувати іони OH^- , то гідроліз проходить по другому ступеню.

2 ступінь:

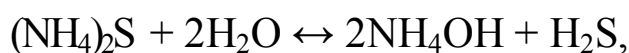


4. *Солі четвертої групи* мають реакцію близьку до нейтральної, $\text{pH} \approx 7$. Гідроліз проходить по катіону та аніону до кінця. Наприклад:

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



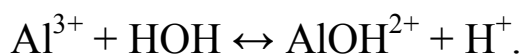
б) Гідроліз солі $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.



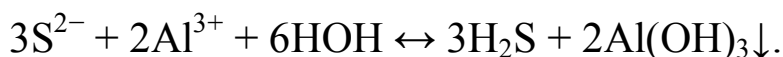
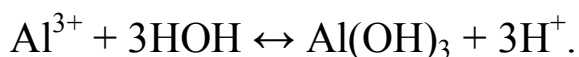
Утворюються два слабкі електроліти. Немає накопичення іонів H^+ і OH^- . Гідролізу ніщо не заважає йти до кінця. рН визначається порівнянням ступенів дисоціації кислоти і основи. $\alpha_{\text{NH}_4\text{OH}} > \alpha_{\text{H}_2\text{S}}$, тому $\text{pH} > 7$.

Гідроліз посилюється при розбавленні і підвищенні температури.

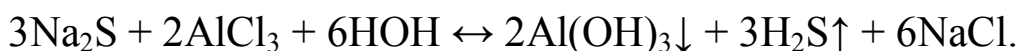
Сумісний гідроліз солей протікає при зливанні декількох розчинів. Наприклад, Na_2S (сіль III групи) і AlCl_3 (сіль II групи). Звичайна обмінна реакція з утворенням Al_2S_3 не протікає, оскільки у водному розчині кожна сіль піддається гідролізу, і гідроліз солей посилюється один одним. Гідроліз йде до кінця, в одну стадію:



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

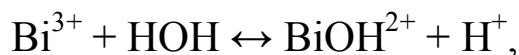
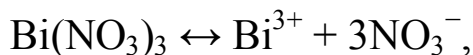


У молекулярному виді:

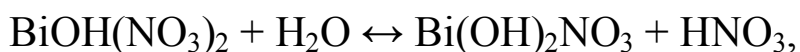


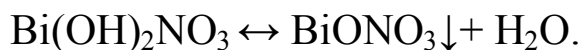
Продукти гідролізу виходять зі сфери реакції.

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 першому ступіню, а по другому – утворюється нерозчинний осад оксонітрату Бісмуту.

Питання для самоконтролю

1. Приведить визначення і класифікацію розчинів.
2. Які способи вираження складу розчину існують?
3. У чому полягає явище електролітичної дисоціації? Якої фізичний зміст ступеня і константи дисоціації?
4. Що називають іонним добутком води? У якому співвідношенні знаходиться ця величина з константою дисоціації води?
5. Що називають водневим показником рН? Як пов'язані показники рН і рОН?
6. Дайте визначення хімічному процесу – гідролізу. Що називають константою гідролізу?
7. Для яких солей спостерігається ступеневий гідроліз? Чим визначається кількість ступенів гідролізу?
8. Від яких факторів залежить ступінь гідролізу? Як можна підвищити або знизити ступень гідролізу?

Тестові завдання за змістовним модулем «Теорія розчинів»

Вказати букви правильної відповіді

1. МАСА CuSO_4 В 250 мл 0,05 М РОЗЧИНІ ДОРІВНЮЄ

А. 2 г Б. 4 г В. 8 г Г. 16 г Д. 160 г

2. рН 0,01Н РОЗЧИНУ КОН ДОРІВНЮЄ

А. $\lg 10^{-2}$

Б. $-\lg 10^{-2}$

В. $14 + \lg 10^{-2}$

Г. $14 - \lg 10^{-2}$

Д. $14 - \ln 10^2$

3. КОНСТАНТА ДИСОЦІАЦІЇ $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ПО ДРУГІЙ СТАДІЇ

A. $K = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{Cd}(\text{OH})_2]}$

B. $K = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CdOH}^+]}$

Б. $K = \frac{[\text{CdOH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Cd}(\text{OH})_2]}$

Укажіть сполучення букв правильної відповіді

4. ГІДРОЛІЗ СОЛІ FeCl_3 ПІДСИЛЮЄТЬСЯ ПРИ ДОДАВАННІ ДО РОЗЧИНУ РЕЧОВИН

A. HCl

Г. Na_2CO_3

Б. NaOH

Д. NH_4Cl

В. ZnCl_2

Е. H_2O

Встановіть відповідність у вигляді комбінації цифр і букв

5. КИСЛОТНІСТЬ СЕРЕДОВИЩА ПРИ ГІДРОЛІЗІ

Формула речовини

Група солей при гідролізі

Середовище розчину

1. NaCH_3COO

A. перша

I. $\text{pH}=7$

2. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$

Б. друга

II. $\text{pH} \leq 7$

3. NH_4Cl

В. третя

III. $\text{pH} \geq 7$

Г. четверта

IV. $\text{pH} < 7$

V. $\text{pH} > 7$

6. ПРИ ГІДРОЛІЗІ СОЛЕЙ

A. NaCl

Б. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

В. CuBr_2

Г. $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

Д. K_2SiO_3

УТВОРЯТЬСЯ ПРОДУКТИ

1. кислі солі

2. основні солі

6 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

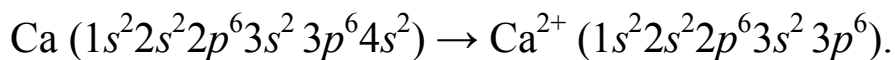
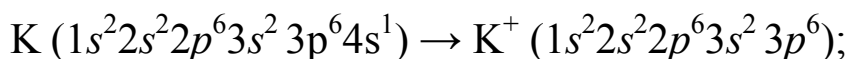
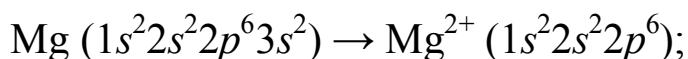
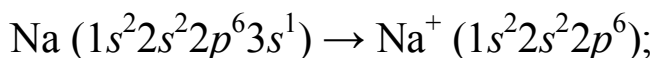
6.1 Будова металів

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:

$$A^0 - \bar{e} = A^+ + I,$$

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.

6.2 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 см^3 металу).

За технічними властивостями метали поділяють на класифікаційні групи:

а) по щільності (ρ) – легкі і важкі:

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

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

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 %).

6.3 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 °С, 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.

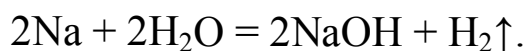
6.4 Хімічні властивості металів

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:



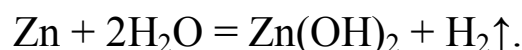
За хімічною активністю все метали поділяють на дуже активні (лужні і лужноземельні метали), метали середньої активності (Zn, Al, Sn, Cr, Pb – амфотерні метали) і малоактивні метали (Au, Pt і платинові метали). Хімічна активність металів в підгрупах зростає згори вниз і в рядах періодичної системи елементів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

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

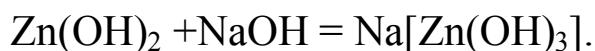


Метали середньої активності (амфотерні метали) взаємодіють з лугами. Цей процес можна розділити на дві стадії:

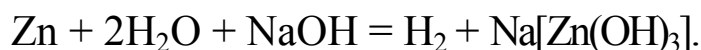
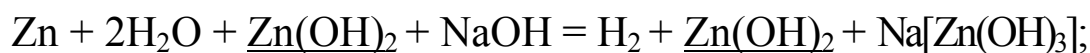
1. Взаємодія металу з водою з утворенням гідроксиду:



2. Взаємодія гідроксиду з утворенням комплексної солі:

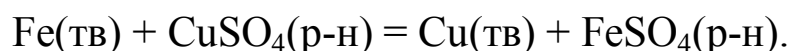


Сумарне рівняння:



6.5 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 Cu^{2+} і перетворився в іон 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:

1) Кожен метал витісняє з розчинів солей інші метали, що стоять правіше його в ряду.

2) Метали, розташовані лівіше водню, витісняють водень з розчинів кислот.

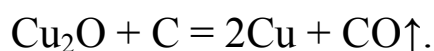
3) Метали, розташовані правіше водню, не реагують з розчинами кислот з витісненням водню.

Основні закономірності взаємодії металів з розчинами кислот різних концентрацій наведено в таблиці 6.1.

6.6 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:



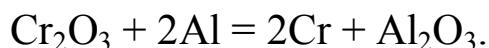
Металотермія – спосіб отримання металів, коли в якості відновника використовують активні метали: Са, Al, Na. Одним з промислових способів отримання металів, який належить до

Таблиця 6.1

Взаємодія металів с кислотами

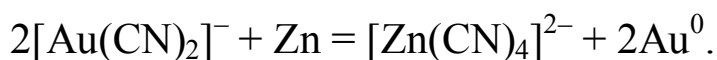
Метал	HCl і H ₂ SO ₄ (розведена)	H ₂ SO ₄ (концентро- вана)	HNO ₃		
			Дуже розведена	Розведена	Концен- трована
K Ca Na Mg Al	Сіль H ₂	Сіль H ₂ O H ₂ S	Сіль H ₂ O NH ₄ NO ₃	Сіль H ₂ O NO	Сіль H ₂ O N ₂ O
≠ Al		≠ Al			≠ Al
Mn Zn Fe Cr Co Ni Sn Pb		≠Fe ≠Cr Сіль H ₂ O S		Сіль H ₂ O NO	≠Fe ≠Cr Сіль H ₂ O NO ₂
H					
Cu					
Ag		Сіль H ₂ O SO ₂			
Hg					
Pt					
Au					

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: гідроелектрометалургію і піроелектрометалургію.

а) *гідроелектрометалургія*, за допомогою якої отримують малоактивні метали: Zn, Cu, Cd.

б) *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.

Питання для самоконтролю

1. Які основні особливості будови металів?
2. Як залежать властивості металів від їх будови?
3. Що таке ряд активності металів?
4. Як змінюється відновна здатність металів зверху вниз в ряду активності металів?
5. Які метали мають амфотерні властивості?
6. Перелічите основні фізичні властивості металів.
7. Перелічите хімічні властивості металів.
8. Які метали взаємодіють з лугами?
9. Які способи отримання металів Вам знайомі?
10. Чи можливо протікання наступної реакції:
$$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow \dots?$$

Тестові завдання за змістовним модулем «Фізико-хімічні властивості металів»

Оберіть правильну відповідь

1. ВИТІСНЯЮТ МІДЬ З РОЗЧИНУ CuSO_4 МЕТАЛИ

A. Ag Б. Ni В. Zn Г. Fe

2. ДО ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛІВ ВІДНОСЯТЬСЯ

А. електропровідність	Д. витиснювальні властивості
Б. окисно-відновні властивості	Є. щільність
В. теплопровідність.	Ж. тугоплавкість
Г. пластичність	З. взаємодія з кислотами

3. ТВЕРДЖЕННЯ ПРО ТЕ, ЩО МЕТАЛИ, ЯКІ РОЗТАШОВАНІ ПРАВИШЕ ВОДНЮ, НЕ РЕАГУЮТЬ З РОЗЧИНАМИ КИСЛОТ З ВИТІСНЕННЯМ ВОДНЮ

А. правильно

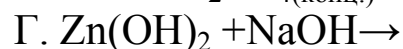
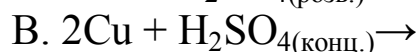
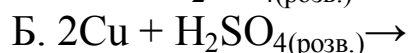
Б. неправильно

4. ТВЕРДЖЕННЯ ПРО ТЕ, ЩО КОЖЕН МЕТАЛ ВИТІСНЯЄ З РОЗЧИНІВ СОЛЕЙ ІНШІ МЕТАЛИ, ЩО СТОЯТЬ ЛІВШЕ ЙОГО В РЯДУ

А. правильно

Б. неправильно

5. МОЖЛИВЕ ПРОТІКАННЯ НАСТУПНИХ РЕАКЦІЙ



Встановіть відповідність між літерами та цифрами

6. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ

Спосіб

Хімічний процес

А. Пірометалургійний

Б. Електрометалургійний

1. Відновлення оксидів воднем

2. Відновлення більш активним металом

3. Відновлення металів із розплавлених хлоридів, оксидів або гідроксидів за допомогою електричного струму

4. Випалювання сульфідів металу із наступним відновленням вугіллям

7 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

7.1 Поняття окиснення, відновлення, ступінь окиснення

Окисно-відновні реакції – це реакції, в яких змінюється ступінь окиснення елемента.

Ступінь окиснення – це число електронів, зміщених від атома елемента до інших атомів (позитивна) або від інших атомів до атома даного елемента (негативна).

Для визначення ступеня окиснення треба пам'ятати наступні правила:

1) Ступінь окиснення простих речовин дорівнює нулю. Наприклад, O_2^0 , Cl_2^0 , S^0 , Cu^0 .

2) Сума ступенів окиснення всіх атомів молекули дорівнює нулю. Наприклад, H^+Cl^- , сума ступенів окиснення $+1 -1 = 0$; $K^+Mn^{+7}O_4^{-2}$, сума ступенів окиснення дорівнює $+1 +7 +4(-2) = 0$;

3) Ступінь окиснення Гідрогена в більшості сполук дорівнює $+1$ (H^+). Винятком є гідриди металів, в яких H^- . Наприклад, Li^+H^- , $Ca^{+2}H_2^-$.

4) Ступінь окиснення Оксигену в більшості сполук дорівнює -2 (O^{-2}). Винятком є перекиси, в яких O^- . Наприклад, $H_2^+O_2^-$. У молекулі OF_2 ступінь окиснення Оксигену $+2$: $O^{+2}F_2^-$.

5) Постійні ступені окиснення:

– ступінь окиснення $+1$: елементи I групи таблиці Менделєєва (головна підгрупа). Наприклад, Na^+ , Li^+ ;

– ступінь окиснення $+2$: елементи II групи (головна підгрупа). Наприклад, Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} ;

– ступінь окиснення $+3$: алюміній Al^{+3} (III група).

6) Вища (максимальна) ступінь окиснення елемента дорівнює номеру його групи. Наприклад, Mn^{+7} (VII група), S^{+6} (VI група).

Якщо знати ступінь окиснення елементів, то можна знайти *заряд іонів*. Сума ступенів окиснення елементів в іоні не дорівнює нулю. Наприклад, $(S^{+6}O_4^{-2})^{2-}$, $(N^{+5}O_3^{-2})^-$, $(C^{+4}O_3^{-2})^{2-}$, $(P^{+5}O_4^{-2})^{3-}$ і $(O^{-2}H^+)^-$.

Необхідно знати формули основних кислот, назви і заряди кислотних залишків (аніонів) (таблиця 7.1).

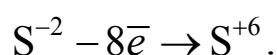
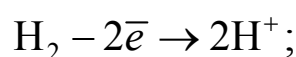
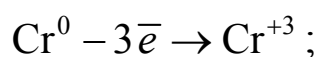
Таблиця 7.1

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 ₂ S	Сірководнева	S ⁻²	S ²⁻	сульфид-
HNO ₃	Нітратна	N ⁺⁵	NO ₃ ⁻	нітрат-
HNO ₂	Нітритна	N ⁺³	NO ₂ ⁻	нітрит-
H ₂ SO ₄	Сульфатна	S ⁺⁶	SO ₄ ²⁻	сульфат-
H ₂ SO ₃	Сульфітна	S ⁺⁴	SO ₃ ²⁻	сульфіт-
H ₃ PO ₄	Фосфатна	P ⁺⁵	PO ₄ ³⁻	фосфат-
H ₃ PO ₃	Фосфоріста	P ⁺³	PO ₃ ³⁻	фосфіт-
H ₂ CO ₃	Карбонова	C ⁺⁴	CO ₃ ²⁻	карбонат-
H ₂ SiO ₃	Кремнієва	Si ⁺⁴	SiO ₃ ²⁻	силікат-

Зміна ступеня окиснення елемента здійснюється в процесах окиснення і відновлення.

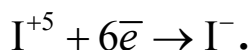
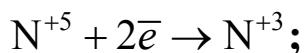
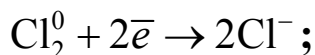
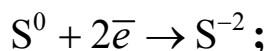
Окиснення – це процес віддачі електронів атомом або іоном, при якому відбувається збільшення позитивного заряду. Наприклад,



Елемент, який віддає електрони, називається відновником.

Відновник окислюється. У прикладах відновниками були H₂, Cr⁰, S⁻².

Відновлення – це процес приєднання електронів атомом або іоном. Відбувається збільшення негативного заряду. Наприклад,



Окисник – це елемент, який приєднує електрони. У прикладах окисниками були S^0 , Cl_2^0 , N^{+5} , I^{+5} . Елемент у вищій ступені окиснення може бути тільки окисником. Наприклад, S^{+6} , Cr^{+6} , Mn^{+7} , Cl^{+7} . Елемент в нижчій ступені окиснення може бути тільки відновником. Наприклад, S^{-2} , Cl^- , Mn^0 . Елемент в проміжній ступені окиснення може бути або окисником, або відновником в залежності від умов реакції. Наприклад, N^{+3} , Cr^{+3} , Cl^+ , Cl^{+5} .

7.2 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій методом електронного балансу

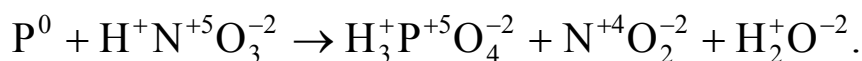
Послідовність складання рівнянь ОВР методом електронного балансу:

- Написати формули вихідних речовин і продуктів реакції.
- Знайти ступінь окиснення елементів.
- Скласти електронні рівняння процесів окиснення і відновлення.
- Знайти коефіцієнти для окисника і відновника.
- Перенести коефіцієнти у рівняння реакції.
- Знайти коефіцієнти для елементів, які не змінили ступеня окиснення.
- Перевірити правильність підбору коефіцієнтів за кількістю атомів або водню в лівій і правій частинах рівняння.

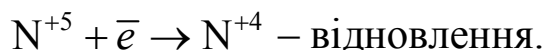
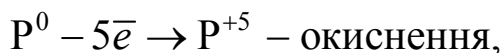
Розглянемо метод електронного балансу на прикладі схеми реакції:



Знайдемо ступінь окиснення елементів:



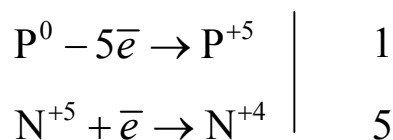
При протіканні реакції змінили ступінь окиснення елементи фосфор і азот. Складемо електронні рівняння процесів окиснення і відновлення:



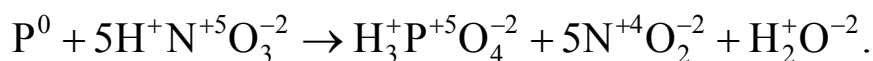
У реакції P^0 є відновником, N^{+5} – окисником.

Знайдемо коефіцієнти для реакцій окиснення і відновлення.

Баланс електронів встановлюється при п'яти електронах в першому і другому електронних рівняннях. Тому коефіцієнти будуть 1 – для першого рівняння, 5 – для другого рівняння.



Перенесемо коефіцієнти у рівняння реакції:



Перевірка за кількістю атомів кисню і гідрогену показала правильність складання рівняння реакції.

Питання для самоконтролю

1. Які реакції називаються окисно-відновними?
2. Які бувають ступені окиснення?
3. Які правила потрібно пам'ятати для визначення ступеня окиснення?
4. Який процес називається окисненням?
5. Як називається елемент, який віддає електрони?
6. Який процес називається відновленням?
7. Як називається елемент, який приєднує електрони?

8. Які існують методи для визначення окисно-відновних коефіцієнтів? Покажіть сутність кожного на прикладах.

Тестові завдання за змістовним модулем «Окисно-відновні реакції»

Доповніть твердження

1. ОКИСНО-ВІДНОВНИМИ НАЗИВАЮТЬСЯ РЕАКЦІЇ, В РЕЗУЛЬТАТІ ЯКИХ ЗМІНЮЄТЬСЯ _____ ОДНОГО АБО ДЕКІЛЬКОХ ЕЛЕМЕНТІВ, ЩО ВХОДЯТЬ ДО СКЛАДУ РЕАГУЮЧИХ РЕЧОВИН.

Оберіть правильну відповідь

2. У ХОДІ ОКИСНО-ВІДНОВНОЇ РЕАКЦІЇ ЗМІНЮЄТЬСЯ СТУПІНЬ ОКИСНЕННЯ

- А. одного елементу
- Б. декількох елементів
- В. одного або декількох елементів у складі реагуючих речовин

3. ТВЕРДЖЕННЯ ПРО ТЕ, ЩО В ХОДІ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ ОBOB'ЯЗКОВО УТВОРЮЄТЬСЯ КОМПЛЕКСНА СПОЛУКА

- А. правильно
- Б. неправильно

4. ПРОЦЕС $S^{-2} \dots \rightarrow S^{+6}$ ВІДОБРАЖАЄ

- 1. відновлення
- 2. окиснення

5. ОКИСНО-ВІДНОВНА РЕАКЦІЯ МОЖЕ ПРОТІКАТИ ЗА УЧАСТЮ РЕЧОВИН

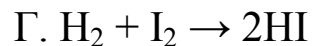
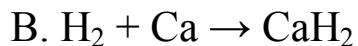
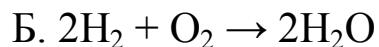
- А. $H_2SO_4 \text{ (конц)} + S \rightarrow$
- Б. $HClO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
- В. $HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
- Г. $PbO_2 + KMnO_4 \rightarrow$

Встановіть відповідність у вигляді комбінації чисел і літер

6. ВОДЕНЬ ПРОЯВЛЯЄ ВЛАСТИВОСТІ

1. відновника

2. окисника



7. ПРОЦЕСИ ОКИСНЕННЯ І ВІДНОВЛЕННЯ

Процес

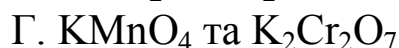
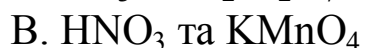
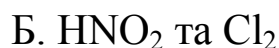
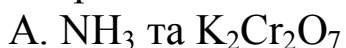
Зміна ступеня окиснення

- | | |
|----------------|---------------------------------------|
| 1. окиснення | A. нейтральні атоми перетворюються на |
| 2. відновлення | позитивно заряджені іони |
| | Б. негативний заряд іона зменшується |
| | В. нейтральні атоми перетворюються на |
| | негативно заряджені іони |
| | Г. позитивний заряд іона збільшується |

8. ОКИСНО-ВІДНОВНА РЕАКЦІЯ МІЖ ВКАЗАНИМИ ПАРАМИ РЕЧОВИН

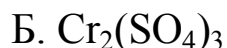
1. принципово можлива

2. принципово неможлива



Вкажіть правильну послідовність відповідей

9. СПОЛУКИ ХРОМУ РОЗТАШУЙТЕ В РЯД ЗБІЛЬШЕННЯ ЇХ ОКИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ



10. СПОЛУКИ АЗОТУ РОЗТАШУЙТЕ В РЯД ЗБІЛЬШЕННЯ ЇХ ВІДНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ



8 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

8.1 Утворення подвійного електричного шару в системі метал – розчин

В електрохімії виділяють два напрями:

- 1) Отримання електричного струму за рахунок хімічної реакції (гальванічні елементи).
- 2) 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. 8.1).

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

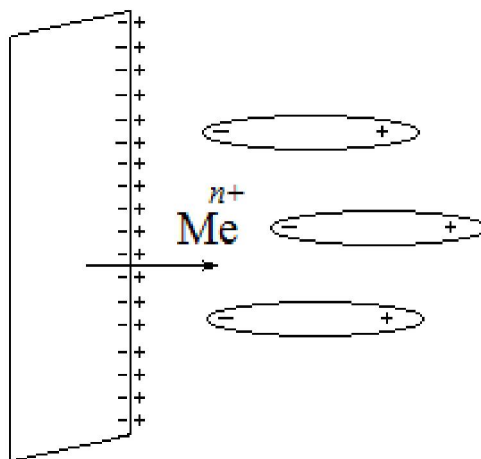
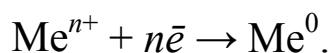


Рис. 8.1. Утворення ПЕШ

зарядженим електродом і позитивно зарядженим шаром, прилеглим до цього електроду.

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.

8.2 Стандартний водневий електрод

Всі стандартні електродні потенціали наведені за водневою шкалою, тобто виміряні в порівнянні з водневим електродом. Як же влаштований водневий електрод (рис. 8.2)?

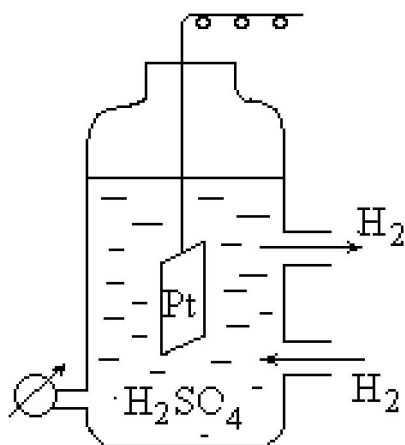
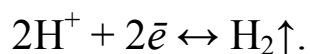


Рис. 8.2. Пристрій водневого електрода

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.

8.3 Формула Нернста

Електродний потенціал залежить від наступних факторів:

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

Ця залежність виражається формулою Нернста (8.1):

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg C, \quad (8.1)$$

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:

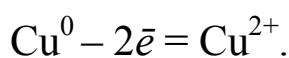
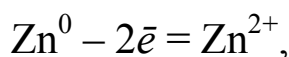
$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-2} = 0,34 + 0,029 \cdot (-2) = 0,282 \text{ В}.$$

8.4 Гальванічні елементи. Електрорушійна сила

Гальванічні елементи – пристрої для перетворення хімічної енергії в електричну є різновидами хімічних джерел струму.

Розглянемо пристрій найпростішого мідно-цинкового гальванічного елемента. Для 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: CuSO_4 і ZnSO_4 . Для попередження зливання розчини розділені пористою аніонитовою мембраною (рис. 8.3).

При розімкненому ланцюзі на кожному металі протікають реакції:



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

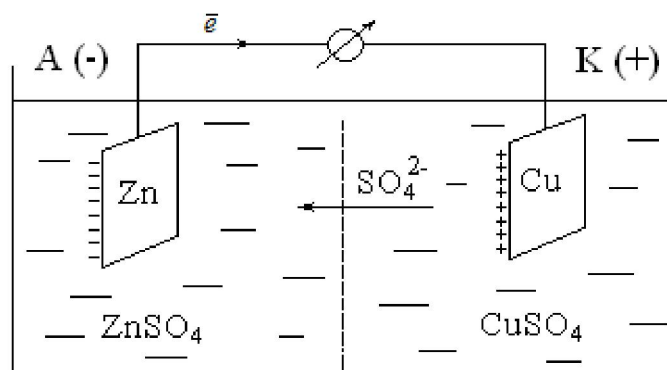
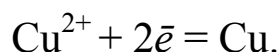
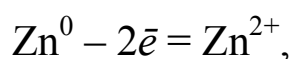
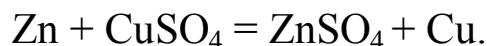
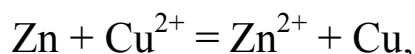


Рис. 8.3. Гальванічний елемент Данієля-Якобі

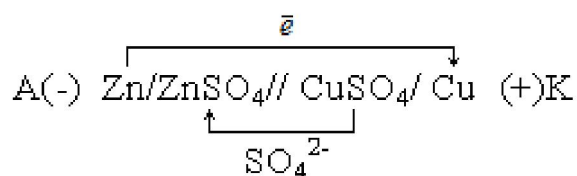


Загальне електрохімічне рівняння:



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

Схема гальванічного елемента:



Перенесення 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 Zn^{2+} . І, навпаки, є надлишок аніонів в катодному просторі, де іони міді 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 оборотному протіканню реакцій, називається електрорушійною 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 ($ЕРС^0$) 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 $ЕРС^0$:

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

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

$$\begin{aligned} ЕРС &= E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E^0_{\text{Cu}} + \frac{0,058}{2} \lg 1 - (E^0_{\text{Zn}} + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-4}) = 0,34 - \\ &- (-0,76 - 2 \cdot 0,058) = 0,34 + 0,876 = 1,216 \text{ В.} \end{aligned}$$

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.

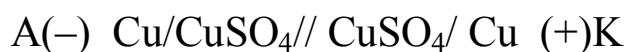
Необхідно знати, що в даний час анод гальванічних елементів найчастіше виготовляється з цинку, а в якості речовини для катода застосовуються оксиди менш активних металів.

8.5 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:



$$C_a \ll C_k$$

ЕРС концентраційного гальванічного елемента знаходять за формулою:

$$EPC = \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_k}{C_a}. \quad (8.2)$$

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.

Питання для самоконтролю

1. Надайте характеристику ряду напруг металів.
2. Що називається електродним потенціалом?
3. Яке влаштування водневого електрода? Що визначають за допомогою нормального водневого електрода?
4. Від яких факторів залежить величина електродного потенціалу металу?
5. Чи можливо скласти ланцюг гальванічного елемента з одного метала?
6. Який принцип дії гальванічного елемента Даніеля-Якобі?
7. Від яких факторів встановлює залежність електродного потенціалу формула Нернста?
8. Цинкова пластина може бути зануреної в розчини солей різної концентрації: $C(\text{ZnSO}_4) = 0,25 \text{ M}$, $C(\text{ZnSO}_4) = 0,5 \text{ M}$, $C(\text{ZnSO}_4) = 0,1 \text{ M}$. У якому розчині буде найменша величина електродного потенціалу?
9. Що таке поляризація електроду? Які види поляризації існують?

Тестові завдання за змістовним модулем «Електрохімічні властивості металів»

Оберіть правильну відповідь

1. ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ МЕТАЛУ З РОСТОМ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВЛАСНИХ МЕТАЛО-ІОНІВ В РОЗЧИНІ

- А. збільшується
- Б. зменшується
- В. не змінюється

2. ЦИНК ОКИСЛЮЄТЬСЯ В ГАЛЬВАНІЧНОМУ ЕЛЕМЕНТІ

- А. $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$
- Б. $\text{Mg} | \text{Mg}^{2+} || \text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$
- В. $\text{Al} | \text{Al}^{3+} || \text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$

3. СТРОК ПРАЦІ ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА ОБМЕЖЕНИЙ З ПРИЧИНИ

- А. витрати матеріалу катода
- Б. витрати матеріалу анода
- В. підвищення температури
- Г. накопичення аніонів у катодному просторі

**4. ЕЛЕКТРОРУШІЙНА СИЛА ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА
A(−) Mn | Mn(NO₃)₂ || Pb(NO₃)₂ | Pb K(+) В СТАНДАРТНИХ
УМОВАХ ДОРІВНЮЄ**

- А. −1,05 В
- Б. 1,05 В
- В. 1,31 В
- Д. −1,31 В

5. З МЕТОЮ ЗМЕНШЕННЯ ЕРС ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА



НЕОБХІДНО ЗАДАТИ КОНЦЕНТРАЦІЮ СОЛІ (C_κ) В КАТОДНОМУ ПРОСТОРІ

- А. 0,002 М
- Б. 0,01 М
- В. 0,1 М
- Г. 1,0 М

6. ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ СРІБЛА В 10^{−2} М РОЗЧИНІ СОЛІ AgNO₃

- А. −0,916 В
- Б. 0,916 В
- В. 0,858 В
- Г. 0,742 В
- Д. 0,682 В

Установіть відповідність у вигляді комбінацій цифр і літер

7. МЕТАЛ КОБАЛЬТ	МЕТАЛ ПРОТИЛЕЖНО ЗАРЯДЖЕНОГО ЕЛЕКТРОДА
1. Катод	А. Cd і Ag
	Б. Mg і Zn
2. Анод	В. Zn і Cu
	Г. Cu і Pb

9 ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

9.1 Класифікація хімічних джерел струму

Проблема накопичення енергії – одна з найважливіших науково-технічних проблем сучасності. Обмеженість природної сировини і забруднення навколишнього середовища при спалюванні палива зумовлюють необхідність створення джерел енергії з високим ККД, економічних та екологічно чистих. Один з напрямків створення таких джерел енергії – це перетворення хімічної енергії в електричну. Для реалізації цього напрямку потрібно просторово розділити процеси окиснення і відновлення. Це і здійснюється в хімічних джерелах струму (ХДС). ХДС застосовують в автомобілях, дорожніх і будівельних машинах та інших механізмах. З розвитком і удосконаленням ХДС пов'язані перспективи розвитку автомобілебудування.

Гальванічні елементи або хімічні джерела струму (ХДС) ділять на три групи:

I. Первинні гальванічні елементи:

1. марганцево-цинкові елементи
2. ртутно-цинкові елементи
3. «дихаючі» елементи
4. резервні: а) наливні; б) ампульні; в) теплові.

II. Вторинні гальванічні елементи (акумулятори):

1. кислотні
2. лужні
3. перспективні.

III. Паливні елементи класифікуються

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

9.2 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.

1. *Марганцево-цинковий елемент (елемент Лекланше)* (рис. 9.1) 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 драглеподібного стану крохмалем або борошном.

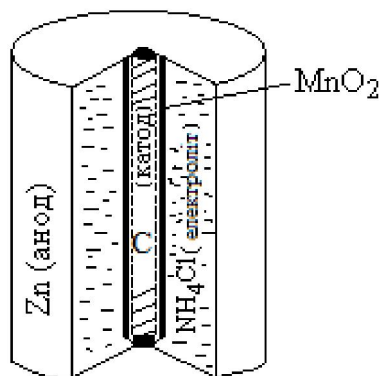
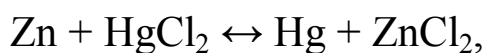


Рис. 9.1. Марганцево-цинковий елемент (елемент Лекланше)

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:

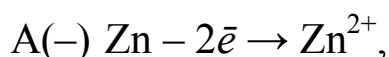


що робить поверхню більш однорідною і перешкоджає корозії. Елемент герметизують, заливаючи смолою. Товарне назва – елемент 373 («Марс»). Елемент працює в будь-якому положенні, не сприйнятливий до невеликих струсів.

Поява струму в елементах Лекланше обумовлена окисненням цинку діоксидом марганцю:



Електродні процеси:



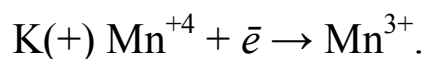
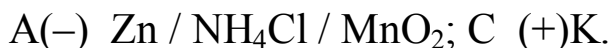


Схема гальванічного елемента:

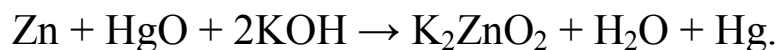


ЕРС досягає 1,5 В. Термін служби – до 1 року.

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

2. *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:

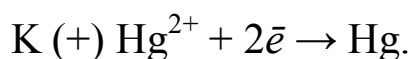
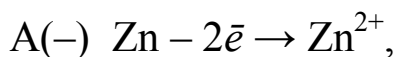


Схема гальванічного елемента:



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

3. *«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:

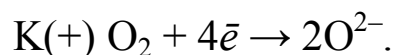
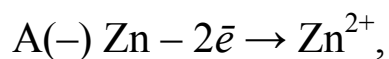


Схема гальванічного елемента:

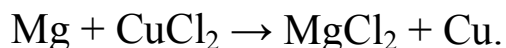


Промислове назва «Крона ВЦ». ЕРС = 1,4 В.

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

а) *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:

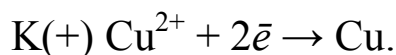
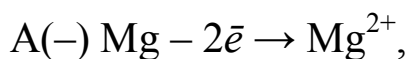
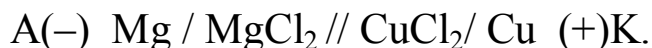


Схема гальванічного елемента:



Тривалість роботи – не менше 16 годин.

б) *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.

в) *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.

9.3 Акумулятори

Акумулятори – це ХДС, в яких протікають оборотні електрохімічні реакції, тому їх можна багаторазово заряджати. Працездатність акумулятора може бути відновлена при пропущенні струму в зворотному напрямку від зовнішнього джерела струму.

До сучасних акумуляторів висувають такі вимоги:

- велика електрорушійна сила акумулятора – різниця між потенціалами його електродів, коли через елемент не проходить струм (ланцюг розімкнути). Значення ЕРС не залежить від розміру елемента, а є функцією складу електродів і концентрації електроліту. Зазвичай значення ЕРС знаходиться в межах 1,0-2,2 В. Для отримання більших значень ЕРС складають батарею з декількох послідовно з'єднаних елементів;

- мінімальний внутрішній опір ($R_{\text{внутр}}$) джерела струму: опір електродів і розчину електроліту;

- напруга на клеммах повинна бути ближче за значенням до ЕРС елемента. Напруга на клеммах – це різниця потенціалів між електродами в процесі проходження струму (ланцюг замкнутий). Напруга на клеммах вимірюється в Вольтах;

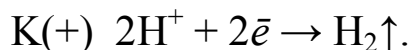
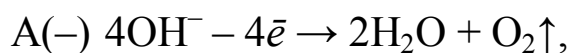
- велика питома ємність (енергоємність). Питома ємність – це запас електрики в розрахунку на одиницю маси й обсягу джерела;

- максимально висока питома потужність. Питома потужність, Вт/кг – кількість енергії, що віддається в одиницю часу одиницею маси або об'єму джерела струму;

- низький саморозряд – втрата ємності джерела при розімкнутому ланцюзі. Причина саморозряду утворення на поверхні електродів мікрогальванічних елементів внаслідок забруднення

електроліту і електродів. Робота таких мікрогальванічних елементів призводить до марного витрачання електрохімічно активних речовин і руйнування електродів.

Ще одним недоліком акумуляторів є «закипання» електроліту – це процес виділення H_2 або O_2 згідно реакцій:



Іони H^+ і OH^- присутні у водних розчинах кислотних і лужних акумуляторів. Ці електродні реакції можуть протікати при певних значеннях ЕРС $\geq 1,23$ В. Реакції починають протікати паралельно з основними реакціями. Для запобігання побічних реакцій в якості електродів використовують метали, на яких є велика перенапруга виділення H_2 і O_2 . *Перенапруга* – це ускладнення стадії дифузії, адсорбції або розряду іонів H^+ і OH^- на даних металах.

Всі акумулятори можна розділити на три основні групи: кислотні, лужні і перспективні.

1. *Кислотні акумулятори*, у яких електролітом є кислота. Головним представником кислотних акумуляторів є *свинцевий акумулятор*. Електролітом служить 25-30 % розчин сульфатної кислоти H_2SO_4 ($\rho = 1,275$ г/см³). Анод – решітка з кристалічного свинцю, катодом служить паста з PbO_2 , що нанесена на свинцеві грати.

У свинцевому акумуляторі відбувається наступна реакція:

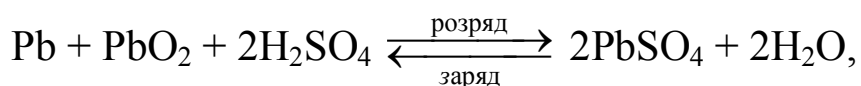
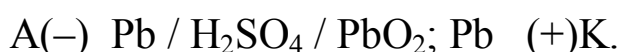


Схема гальванічного елемента:



У процесі роботи ЕРС падає. Вважають, що припустимо мінімальне значення $\text{ЕРС} = 1,8$ В. Необхідно знати, що якщо

експлуатувати акумулятор далі, то відбудеться повне витрачання Pb і PbO₂, що призведе до втрати механічної міцності електродів.

Під час розрядки утворюється вода, концентрація сульфатної кислоти зменшується. Зазвичай на практиці вимірюють не концентрацію, а густину кислоти. Мінімально допустиме значення $\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$. Іноді здійснюють неприпустиму помилку: первісну концентрацію кислоти збільшують більше, ніж 30 %, щоб акумулятор, як би, довше працював. У цьому випадку концентрована кислота розчиняє металевий свинець, і акумулятор виходить з ладу.

Сульфатація електродів – один з недоліків свинцевих електродів. Сульфатація пояснюється неповним перетворенням PbSO₄ в Pb і PbO₂ при заряді акумулятора. На електродах з'являється білий наліт, тверді кристали PbSO₄ ростуть і руйнують пористі стінки електродів. При повільній зарядці акумулятора малими струмами сульфатація практично не спостерігається.

Недоліки свинцевого акумулятора:

- велика вага за рахунок використання Pb;
- саморозряд при зберіганні (1 % ємн/доба); повністю розрядиться через 3 місяці;
- мале число циклів роботи (300-500);
- термін служби всього 3-5 років;
- малий термін зберігання без електроліту (1-2 роки).

Свинцеві акумулятори застосовують для запуску двигунів і живлення електрообладнання автомобілів, в глибоководних апаратах, для переносних приладів побутової електротехніки.

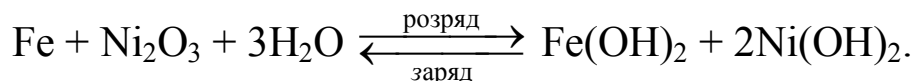
2. *Лужні акумулятори*, у яких електролітом є луг. Вони мають переваги в порівнянні з кислотними акумуляторами:

- добре переносять перевантаження і перегрів;
- нечутливі до надлишкового заряду і сильного розряду;
- малочутливі до механічних впливів;
- не потребують ремонту;
- можуть довго перебувати у зарядженому і розрядженому стані;
- тривалий термін служби (до 15 років).

Найбільш поширеними є *залізо-нікелеві акумулятори*, що складаються з залізного анода і нікелевого катода, оточеного

оксидом нікелю Ni_2O_3 . Електролітом служить 20 % розчин KOH з невеликою добавкою LiOH , що збільшує термін служби $\approx$ в 3 рази і розширює діапазон робочих температур від -20°C до $+40^\circ\text{C}$.

Сумарна реакція, що протікає в елементі:



Електродні процеси:

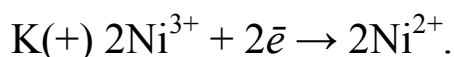
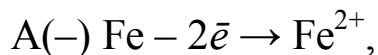


Схема гальванічного елемента:



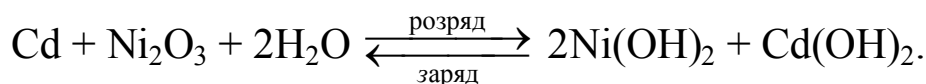
Термін служби до 15 років. ЕРС = 1,35 - 1,4 В.

Недоліки лужних акумуляторів:

- не можуть розряджатися великими струмами;
- дорогі за свинцеві акумулятори.

Лужні акумулятори використовуються в умовах нерегулярної експлуатації: для живлення електрокар, навантажувального обладнання, електроустаткування у шахтах, вагонах.

Ще одним прикладом лужного акумулятора є *нікель-кадмієвий акумулятор*. Анодом у них служить пористий кадмій. Нікель-кадмієві акумулятори можна використовувати досить довго. Сумарна реакція, що протікає в елементі:



Електродні процеси:

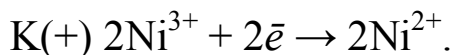
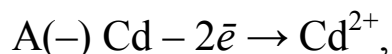
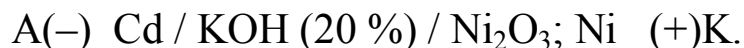


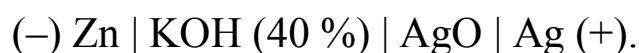
Схема гальванічного елемента:



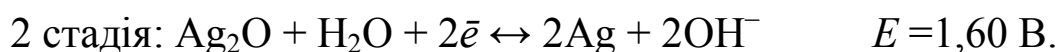
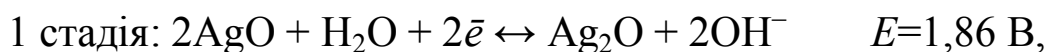
Переваги: швидка зарядка (протягом декількох хвилин) і довговічність, однак вони дорожчі за залізо-нікелевих акумуляторів. Число циклів розряду – 1000-3000. Застосовують для живлення засобів радіозв'язку, магнітофонів, радіоприймачів та іншої електричної апаратури.

Ще одним представником лужних акумуляторів є *срібно-цинковий акумулятор*. Анодом срібно-цинкового лужного акумулятора є пориста цинкова пластинка, катодом – оксиди срібла Ag_2O і AgO , що отримані електролітичним окисненням металічного срібла. Електроліт – концентрований розчин KOH , насичений цинкатом калія K_2ZnO_2 .

Заряджений акумулятор може бути представлений у вигляді:

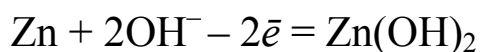


На позитивному електроді процес відновлення проходить у дві стадії:

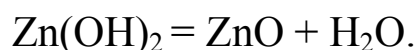


При малій густині струму напруга падає на 0,3 В при переході від першої стадії до другої. Тому на практиці використовується лише друга стадія.

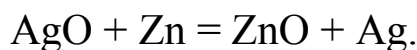
На негативному електроді протікає реакція:



з наступним розпадом гідроксида цинку



Тоді сумарна струмоутворююча реакція в цьому елементі має вигляд:



У таких акумуляторах на відміну від свинцевих і лужних електроліт в реакціях заряду і розряду не бере участі, саме тому його можна брати в малій кількості. 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.

Срібно-цинкові акумулятори мають велику ємність, високу енергію, низький саморозряд і високу потужність на одиницю маси і об'єму, саме цьому вони широко застосовуються там, де необхідні акумулятори невеликого розміру. Однак акумулятори мають незначний ресурс та вельми дороги. Вони випускаються в призматичній і дисковій формах, застосовуються для живлення портативних приладів і апаратів, у військовій, медичній та аерокосмічній техніці.

3. *Перспективні типи акумуляторів* мають різновиди, серед яких – літієві джерела струму, що перезаряджаються. Спроби їх розробити робилися ще в 80 роки, але були невдалими через неможливість забезпечення прийнятного рівня безпеки при поводженні з ними.

Залежно від електрохімічної схеми *літій-іонні акумулятори* мають наступні переваги:

- висока енергетична щільність;
- низький саморозряд;
- відсутність ефекту пам'яті;
- не вимагають обслуговування.

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_2). Літій-іонний акумулятор складається з електродів: катодного матеріалу на алюмінієвій фользі і анодного матеріалу – на мідній фользі. Електроди розділені просоченими електролітом пористими сепараторами. Для забезпечення безпеки і довговічності, кожен пакет електродів поміщений в герметичний корпус, який має запобіжний клапан, що скидає внутрішній тиск при аварійних ситуаціях і порушенні умов експлуатації. При дотриманні цих обережностей, можливість утворення металевого літію на поверхні електродів в ході експлуатації, практично усунена.

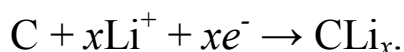
Позитивні електроди літій-іонних акумуляторів створюються виключно з оксидів кобальту або які містять літій та з Li-Mn шпінелів. Нині в якості катодних матеріалів все частіше

застосовуються матеріали на основі змішаних оксидів або фосфатів. Показано, що з катодами зі змішаних оксидів досягаються найкращі характеристики акумулятора. Освоюються і технології покриттів поверхні катодів тонкодисперсними оксидами.

При заряді літій-іонних акумуляторів відбуваються реакції:
на позитивних пластинах:



на негативних пластинах:



Виробники безперервно удосконалюють технологію літій-іонних акумуляторів. Йде постійний пошук і вдосконалення матеріалів електродів і складу електроліту.

Літій-іонні батареї найпопулярніший тип акумуляторів в таких пристроях як стільникові телефони, ноутбуки, електромобілі, цифрові фотоапарати і відеокамери.

Літій-полімерні акумулятори (Li-pol) – остання новинка в літієвій технології. Анод відокремлений від катода полімерною перегородкою, композитним матеріалом, таким як поліакрилонітрит, який містить літієву сіль. В результаті стає можливим спрощення конструкції елементу, оскільки будь-який витік гелевидного 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 в кутах відсіку, які залишилися б невикористаними у разі застосування циліндричної батареї.

Очевидні переваги літій-полімерних акумуляторів:

- екологічна безпека використання;
- низька ціна;
- велика щільність енергії цього типу елементу;
- низький саморозряд;
- можливість отримувати дуже гнучкі форми;
- товщина елементів до 1 мм, мала вага.

Недоліки літій-полімерних акумуляторів:

- не можуть віддавати великі струми розряду;

– не призначені для роботи в діапазоні низьких температур.

Застосовуються для живлення портативних електронних пристроїв.

9.4 Паливні елементи

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

Класифікація паливних елементів:

а) по робочій температурі:

1) високотемпературні ($t = 600-650\text{ }^{\circ}\text{C}$), в яких використовуються розплави солей;

2) середньотемпературні ($t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) (воднево-кисневі елементи Бекона);

3) низькотемпературні ($t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$).

б) за типом електроліту:

1) лужні;

2) кислотні.

в) за агрегатним станом електроліту:

1) рідкі;

2) тверді;

3) електроліт в мембранах.

Найбільш широко застосовується воднево-кисневий паливний елемент.

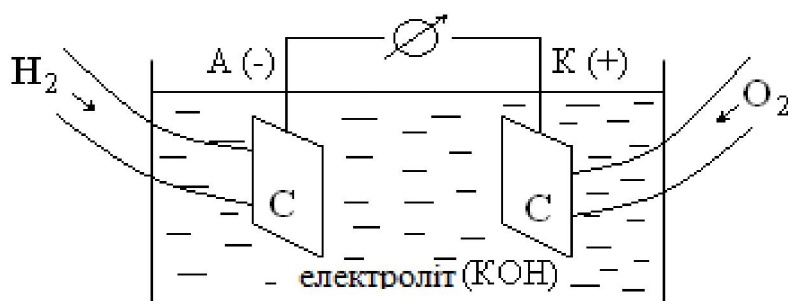


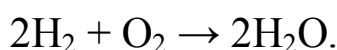
Рис. 9.2. Воднево-кисневий паливний елемент

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_2 , до катода – окислювач O_2 . Сумарне рівняння реакції:



Електродні процеси:



Схема гальванічного елемента:



ЕРС = 1,5 В. При роботі катода побічно утворюється H_2O_2 , а це знижує ЕРС.

Зазвичай в паливних елементах в якості окисника використовують O_2 ; H_2O_2 , а відновниками є H_2 , вуглеводні, метанол гідразин N_2H_4 .

Основні відмінності паливних елементів від звичайних гальванічних елементів:

- необмежена кількість активної речовини, газу можна нагнітати 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.

Питання для самоконтролю

1. Опишіть принцип роботи сучасного елемента Лекланше.
2. Назвіть основні типи резервних елементів.
3. Скласти схему, записати окисно-відновні процеси, що лежать в основі роботи свинцевого акумулятора.
4. Чим обумовлений процес сульфатації електродів?
5. Вкажіть основні вимоги, пропоновані до сучасних акумуляторів.
6. Назвіть основні типи лужних акумуляторів.
7. Вкажіть основні відмінності в принципах роботи первинних, вторинних і паливних елементів.

Тестові завдання за змістовном модулем «Хімічні джерела струму»

Встановіть відповідність у вигляді комбінації чисел і літер

1. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ		
<i>Група хімічних джерел струму</i>	<i>Характеристика електрохімічної реакції</i>	<i>Приклад</i>
1. первинні	А. оборотна	I. акумулятор свинцевий кислотний II. елемент Лекланше
2. вторинні	Б. необоротна	III. резервні елементи IV. залізо-нікелевий акумулятор V. окисно-ртутний елемент VI. «дихаючий» елемент

2. СВИНЦЕВИЙ АКУМУЛЯТОР

<i>Речовина електроліту</i>	<i>Концентрація електроліту, %</i>	<i>Електродна реакція</i>	
		<i>анодна</i>	<i>катодна</i>
1. луг	А. 10-20	I. $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	IV. $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$
2. кислота	Б. 20-30	II. $\text{Pb}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	V. $\text{Pb}^{+4} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$
	В. 25-30	III. $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	VI. $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
	Г. >30		
	Д. 50-75		

3. РЕЗЕРВНІ ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

<i>Групи хімічних джерел струму</i>	<i>Назва елемента</i>	<i>Електроліт</i>
1. первинні	А. Лекланше	I. розчин лугу
2. вторинні	Б. наливний	II. концентрований луг або
3. паливні	В. «дихаючий»	кислота
	Г. окисно-ртутний	III. соль NH_4Cl
	Д. ампульний	IV. розплав солі
	Е. тепловий	V. морська вода

4. КИСНЕВО-ВОДНЕВИЙ ПАЛИВНИЙ ЕЛЕМЕНТ

<i>Робоча температура</i>	<i>Тип електроліту</i>	<i>Характеристики</i>
1. 600-650 °C	А. луг	I. інертні електроди
2. 200 °C	Б. кислота	II. витрачаєма речовина електродів
3. 100 °C		III. обмежена кількість речовини, реагуючої на електродах
		IV. необмежена кількість речовини, реагуючої на електродах
		V. необхідність відводу продуктів реакції

5. КИСНЕВО-ВОДНЕВИЙ ПАЛИВНИЙ ЕЛЕМЕНТ

<i>Тип</i>	<i>Електродні реакції</i>	
<i>електроліту</i>	<i>анодна</i>	<i>катодна</i>
1. кислота	A. $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	I. $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
2. луг	Б. $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ В. $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	II. $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$

6. ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КИСЛОТНИХ І ЛУЖНИХ АКУМУЛЯТОРІВ

<i>Тип</i>	<i>Переваги</i>	<i>Недоліки</i>
<i>аккумулятора</i>		
1. кислотний	A. високе ККД	I. висока вартість
2. лужний	Б. добре переносять перегрів та перевантаження В. нечутливість до надлишкового заряду та розряду Г. велике число циклів роботи Д. тривалий строк експлуатації	II. нездатність тривало зберігати запас енергії III. велика вага IV. нездатність розряджатися великими токами V. процес сульфатації VI. невелике число циклів роботи VII. малий строк зберігання без електроліту

10 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

10.1 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 безповоротною 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.

І. Класифікація металів за корозійною стійкістю:

1. за положенням металу в таблиці Д. І. Менделєєва;
2. за величиною стандартного електродного потенціалу.

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

1. Метали I та II груп головної підгрупи найменш стійкі до корозії. На повітрі поверхня цих металів покривається плівкою, що складається з MeO , Me(OH)_2 , MeCO_3 .

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

3. 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.

4. Метали IV групи побічної підгрупи (Sn та ін.) порівняно стійкі метали.

5. 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:

1. $E^0 < -0,415$ В. Метали підвищеної нестабільності. Кородують навіть в нейтральних водних середовищах, що не містять O_2 (метали від початку ряду напруги: Na, Mg, Zn до кадмію Cd).

2. $-0,415$ В $< E^0 < 0$ В. Метали нестабільні. Стійкі тільки в нейтральних середовищах в присутності O_2 . Кородують в кислих середовищах (Cd, Ni, Sn) навіть у відсутності O_2 .

3. 0 В $< E^0 < +0,815$ В. Метали проміжної стабільності. Стійкі в нейтральних і кислих середовищах у відсутності O_2 (Bi, Cu, Ag). Кородують в нейтральних і кислих середовищах у присутності O_2 .

4. $+0,815$ В $< E^0 < +1,23$ В. Метали високої стабільності. Кородують в нейтральних середовищах навіть у присутності O_2 (Pd, Ir, Pt).

5. $E^0 > +1,23$ В. Метали повної стабільності. Кородують в кислому і нейтральних середовищах навіть у присутності O_2 . Можуть розчинятись в розчинах комплексоутворювачів (Au).

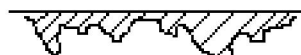
II. *Класифікація корозійних процесів по виду поразок:*

1. загальна;
2. місцева;
3. межкристалітна;
4. ниткоподібна.

Загальна корозія може бути рівномірною і нерівномірною (рис. 10.1).



рівномірна



нерівномірна

Рис. 10.1. 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. 10.2).

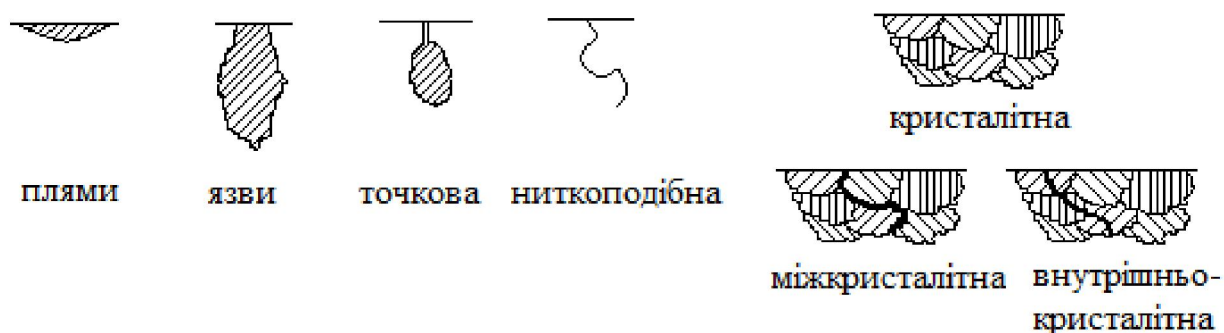


Рис. 10.2. Види місцевої корозії

Крісталітна 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 °С), алюмінієвих сплавів, нікелевих сплавів. Крісталітна корозія поділяється на: внутрікрісталітну корозію – розтріскування по зернам кристалів; міжкристалітну корозію – розтріскування між зернами кристалів.

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

III. *Класифікація корозійних процесів за механізмом протікання:*

- 1) хімічна
- 2) електрохімічна.

10.2 Хімічна корозія

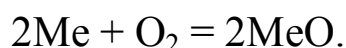
Хімічна корозія – це корозія у відсутність електроліту, що проходить при високих температурах. Це процес руйнування металу під впливом зовнішнього середовища, що йде без

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. 10.3).

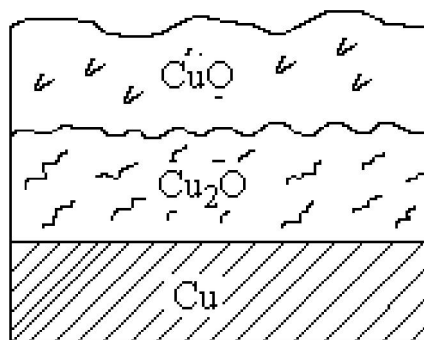


Рис. 10.3. Будова окалини міді

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 $V_{\text{MeO}}/V_{\text{Me}} > 1$ – утворюється суцільна плівка. Наприклад, для Al_2O_3 це співвідношення = 1,31;

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

Оптимальним є співвідношення $1 < V_{\text{MeO}} / V_{\text{Me}} < 2,5$. Якщо відношення $V_{\text{MeO}}/V_{\text{Me}}$ 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. 10.4).

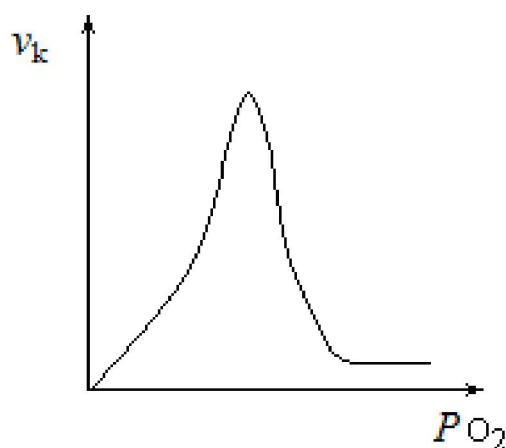
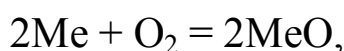
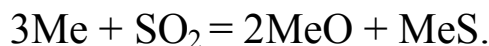
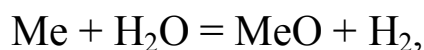
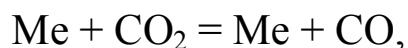


Рис. 10.4. Вплив парціального тиску газу на швидкість газової корозії

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

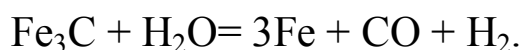
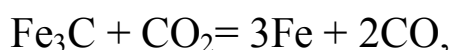
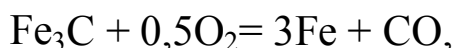




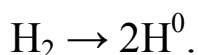
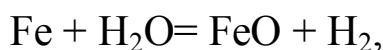
Швидкість цих реакцій залежить від природи металу.

Основні випадки газової корозії:

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



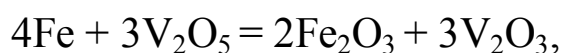
2. *Наводнення сталі* – проникнення водню в сталь, відбувається, коли у всередину стали проникають атоми водню. Можливо тільки за високих температур, тому тільки за таких умов відбувається дисоціація молекули H_2 на атоми. В результаті цього сталь стає крихкою, різко зменшується пластичність, міцність.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



3. *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 корродують 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.

10.3 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. 10.5).

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 окислювачі, 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.

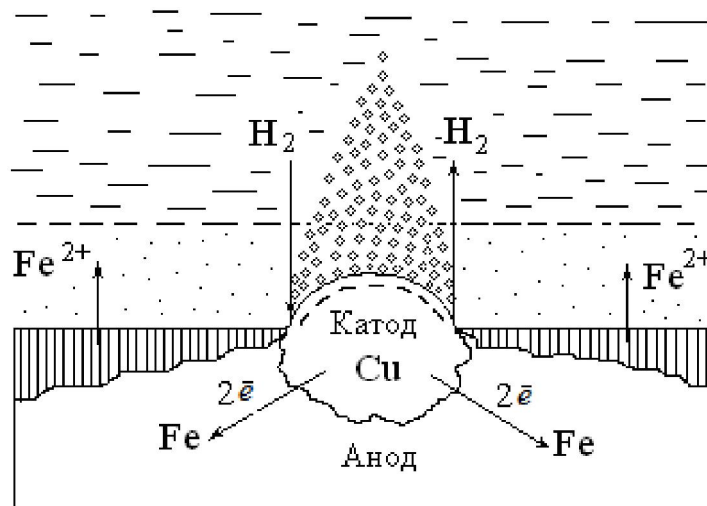
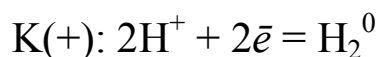
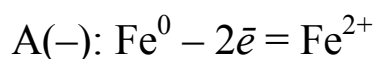
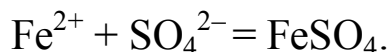


Рис. 10.5. Схема корозії заліза з включенням міді

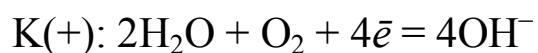
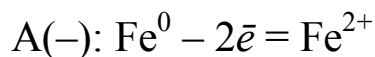
Приклад 1: Реакції, які протікають при електрохімічній корозії заліза у кислому середовищі (H_2SO_4), $\text{pH} < 7$



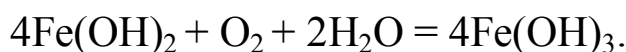
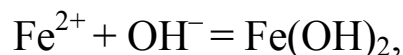
У розчині:



Приклад 2: Реакції, які протікають при електрохімічній корозії заліза у нейтральному середовищі ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), $\text{pH} = 7$



У розчині:



Існує класифікація електрохімічної корозії за умовами протікання: атмосферна, контактна, при різному доступі O_2 , ґрунтова, морська, фреттинг (сумісна дія агресивного середовища та сил тертя), кавітація (ударний вплив корозійної середовища, що

руйнує захисні плівки на металі), електрокорозія під дією блукаючих струмів.

Розглянемо окремі види електрохімічної корозії.

1) *Атмосферна корозія* – це корозія металів у вологому повітрі при звичайних температурах (рис. 10.6).

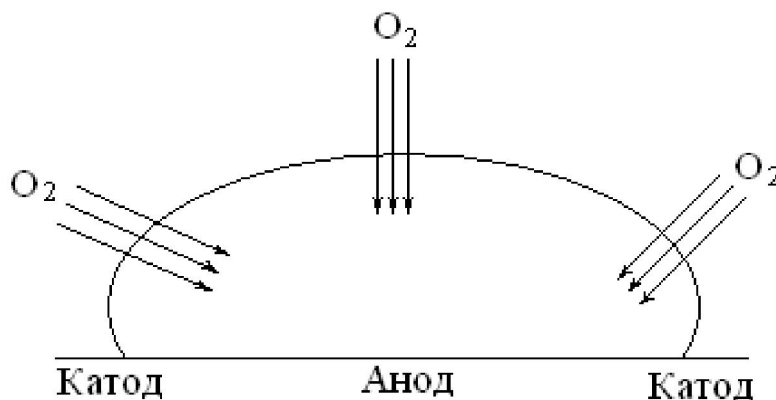


Рис. 10.6. Схема корозії заліза під краплею води

Поверхня металу, що знаходиться у вологому повітрі, буває покрита водою, що містить різні гази, і, в першу чергу, кисень. Ділянки контакту O_2 , H_2O і металу стають катодами, ділянки металу, покриті водою і недоступні для 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. 10.7).

Часто відбувається спільна хімічна і електрохімічна корозія. Так, наприклад, у двигунах автомобілів при невисоких температурах конденсується вода, в якій розчиняється SO_2 і 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 води (зварний шов, порушення цілісності захисного

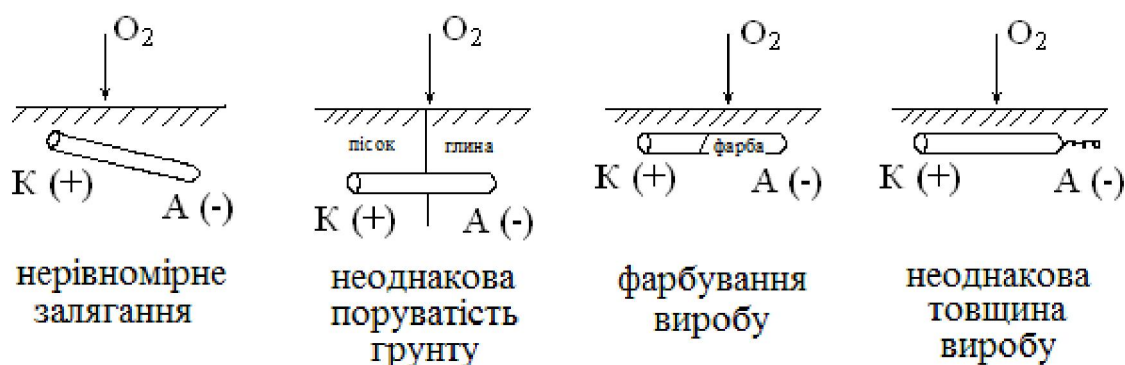


Рис. 10.7. Виникнення корозійних пар при нерівномірній аерації в ґрунті

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,

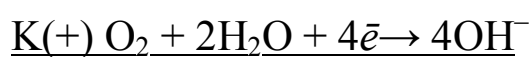
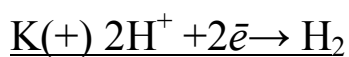
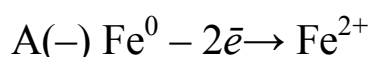
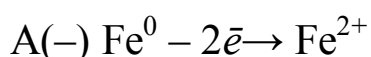
(+) Fe / Cu (-) – кородує Fe.

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:

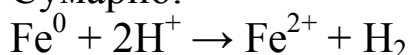
Кисле середовище

Нейтральне середовище



Сумарно:

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 OH^- і рівновага катодної реакції зміщується вліво при збільшенні концентрації 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.10.8.):

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^- .

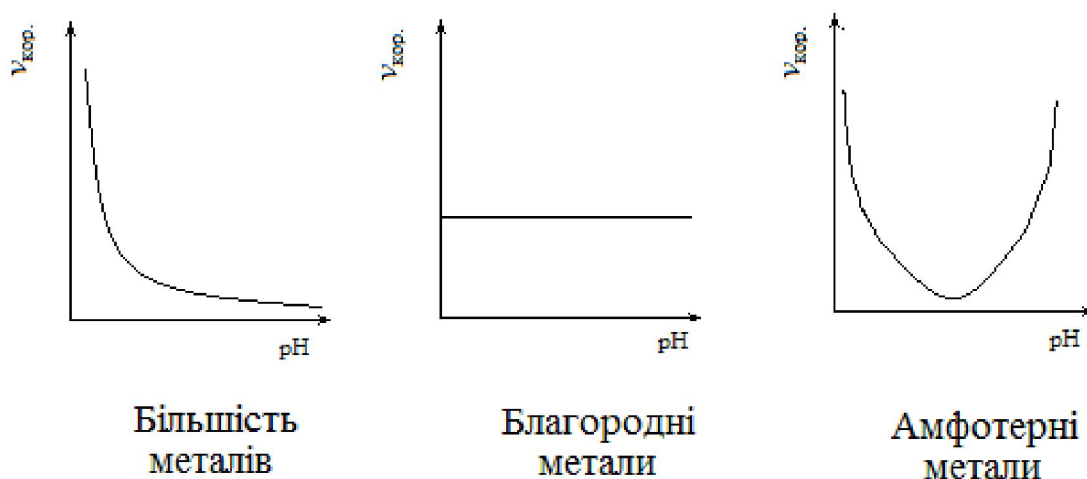


Рис. 10.8. Залежність швидкості корозії від рН середовища

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

10.4 Методи захисту металів від корозії

Виділяють три основні підходи, що обумовлюють захист металевих виробів від корозії:

- а) вплив на метал;
- б) вплив на агресивне середовище;
- в) 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 грати 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: $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2^* \text{O}_3$; $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2^* \text{O}_4$. Ці оксиди мають значно більш високу захисну здатність, ніж оксиди кожного металу окремо. Наприклад, високими захисними властивостями володіють оксиди: $\text{Fe} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_4$; $\text{Ni} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_4$.

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 % Купрум збільшує корозійну стійкість в

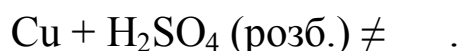
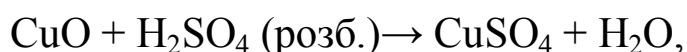
агресивних середовищах, добавка Цирконі істотно знижує крихкість заліза при низьких температурах.

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:



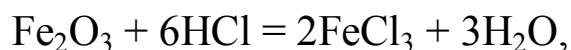
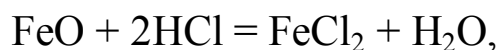
Щоб запобігти корозії основного металу кислотою, в неї вводять інгібітори. Для розчинів HCl і H_2SO_4 інгібітором є $NaCl$.

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

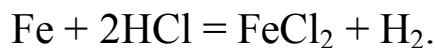


Іони CO_3^{2-} і PO_4^{3-} є інгібіторами корозії металів.

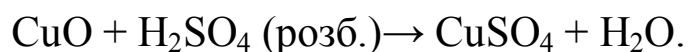
У промисловості для травлення залізних виробів застосовують в основному HCl і H_2SO_4 . Приведемо як приклад травлення стали хлоридною кислотою:



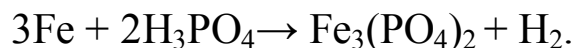
Крім того відбувається і часткова взаємодія заліза з HCl:



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 H_3PO_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 Al_2O_3 в таких розчинах надійно захищає алюміній від корозії, має гарну адгезію, легко забарвлюється в різні кольори.

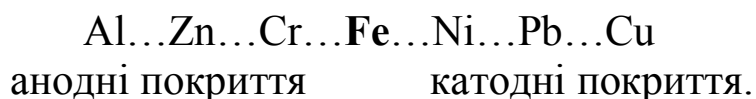
Захисні металеві покриття у виробничих умовах наносять наступними способами:

- гальванічним;
- зануренням виробу в розплав металу при високих температурах;

– плакуванням: спільної прокаткої, гарячої пресовкої 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 згоряння.

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.

Алітіровані 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 °C), 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.

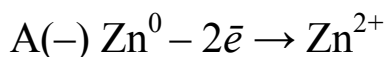
Полімерні покриття тефлоном, вініпластом і т.д. мають високу корозійну стійкість в багатьох агресивних середовищах: воді, в ряді кислот і лугах.

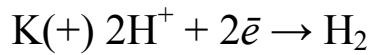
Емалі – це склоподібні маси, одержані при плавленні піску, крейди, глини, польового шпату, соди, бури, фтористих солей та ін. Емалі термостійкі до 1000-1500 °C. Вони стійкі до мінеральних і органічних кислот, в газових середовищах, але руйнуються гарячими розчинами лугів і фтористих сполук.

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.

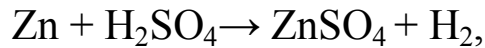
1. Цинкове захисне покриття на залізі Fe/Zn відноситься до анодних покриттів. При порушенні цілісності анодного покриття кородує покриття.

Середовище кисле pH <7:



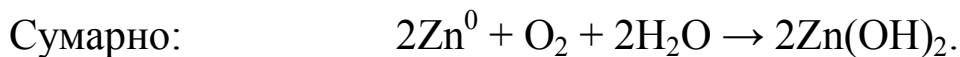
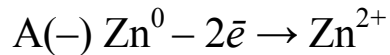


Наприклад, у середовищі H_2SO_4 йде сумарна реакція корозії:



тобто продуктом корозії є сіль більш активного металу $ZnSO_4$.

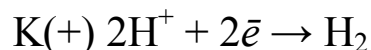
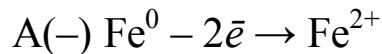
Середовище нейтральне $pH \approx 7$:



Продуктом корозії є гідроксид більш активного металу $Zn(OH)_2$.

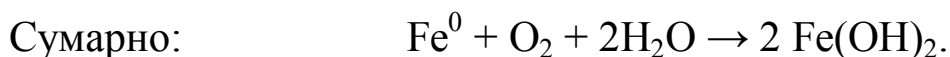
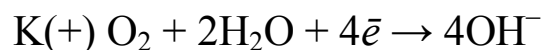
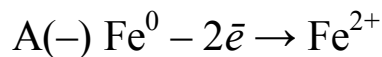
2. Нікельоване захисне покриття на залізі Fe/Ni відноситься до катодних покриттів. При порушенні цілісності катодного покриття кородує основний метал.

Середовище кисле $pH < 7$:



Продуктом корозії є сіль основного металу.

Середовище нейтральне $pH \approx 7$:



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 в себе:

- 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 $R-NH_2$, тіоспирти $R-SH$, тіоефіри R_1-S-R_2 , ацетилені C_nH_n . Механізм дії органічних інгібіторів адсорбційний, тобто молекули органічних інгібіторів адсорбуються на поверхні металу. Захищають метали від корозії в кислих середовищах.

Неорганічні інгібітори: хромати Na_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$; нітрити $NaNO_2$, KNO_2 ; борати Na_3BO_3 , $Na_2B_4O_7$; фосфати Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 ; силікати $nNa_2O \cdot mSiO_2$. 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.

Питання для самоконтролю

1. Які типи корозійних процесів відомі?
2. Перелічіть умови протікання хімічної корозії.
3. Наведіть приклади протікання хімічної і електрохімічної корозії.

4. Надайте характеристику механізму виникнення електрохімічної корозії в кислих та нейтральних середовищах.
5. В яких галузях використовуються металеві покриття?
6. В чому полягає принцип дії анодного захисту металів?
7. Охарактеризуйте принцип дії катодного захисту металів і галузь його практичного використання.
8. Наведить класифікацію інгібіторів корозії металів. Приведіть приклади інгібіторів, які використовуються в промисловості.

Тестові завдання за змістовним модулем «Корозія металів»

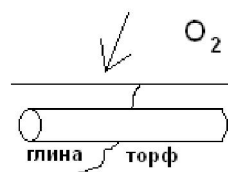
Оберіть правильну відповідь

1. У КЛАСИФІКАЦІЮ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ПО ВИДУ ПОРАЗОК НЕ ВКЛЮЧЕНІ

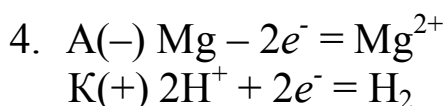
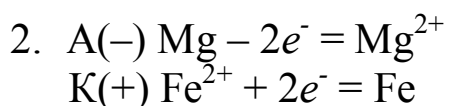
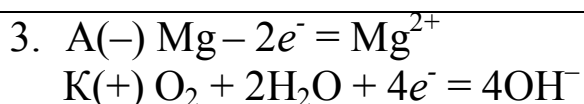
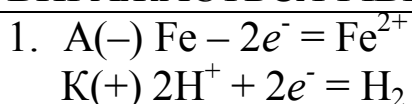
- А. рівномірна загальна корозія
- Б. корозійні плями
- В. міжкристалітна корозія
- Г. корозія під дією блукаючих струмів
- Д. корозійне розтріскування
- Е. фреттінг

2. РІЗНИЙ ДОСТУП КИСНЮ ЗАБЕЗПЕЧИТЬ РУЙНУВАННЯ ТРУБИ

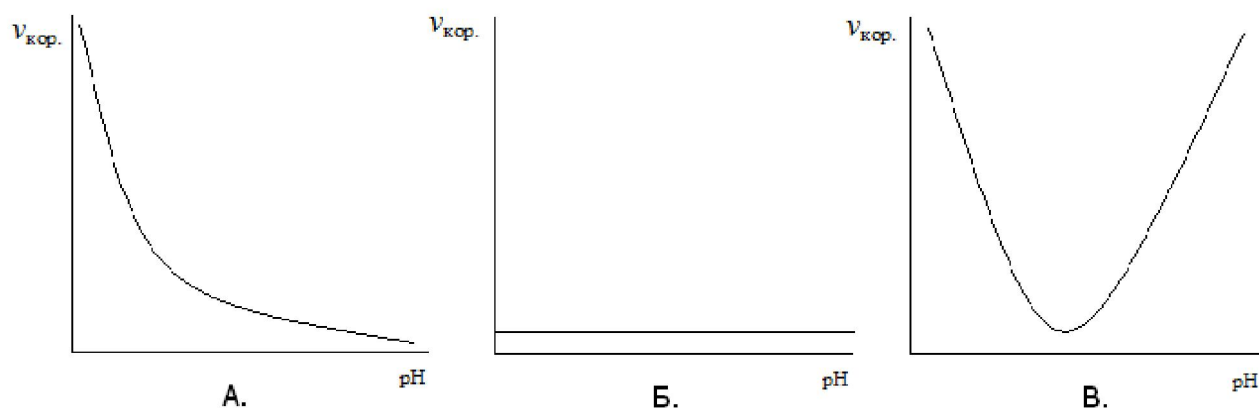
- А. с кінця у глинистому шарі
- Б. с кінця у шарі торфу



3. ЗАХИСТ СТАЛЕВОЇ КОНСТРУКЦІЇ ВІД КОРОЗІЇ ПРОТЕКТОРОМ З МАГНІЮ В КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ ВИРАЖАЄТЬСЯ РІВНЯННЯМИ



4. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ КОРОЗІЇ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ ВІД pH СЕРЕДОВИЩА



Встановіть відповідність у вигляді комбінації чисел і літер

5. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

<i>Вид корозії</i>	<i>Процес</i>	<i>Умови протікання</i>
1. хімічна	А. утворення	I. гарячі гази
2. електро-хімічна	мікрогальванічної пари	II. різний доступ O_2
		III. атмосферне повітря
		IV. морський прибій
	Б. хімічна реакція	V. органічні масла
		VI. розплави металів

6. КОРОЗІЯ ЗАЛІЗА В РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

<i>Середовище</i>	<i>Рівняння реакції</i>		<i>Продукти корозії</i>
	<i>анодної</i>	<i>катодної</i>	
1. кисле	А. $Fe - 3e^- = Fe^{3+}$	Г. $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	I. сіль
2. нейтральне	Б. $Fe - 2e^- = Fe^{2+}$	Д. $2H^+ + 2e^- = H_2$	II. оксид
	В. $2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$	Е. $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	III. гідроксид

7. КОНТАКТНА КОРОЗІЯ ПАРИ Fe/Zn

<i>Анод</i>	<i>Продукт корозії в середовищі</i>	
	<i>кислому (H_2SO_4)</i>	<i>нейтральному</i>
1. цинк	А. $FeSO_4$	I. $Zn(OH)_2$
2. залізо	Б. $ZnSO_4$	II. $Fe(OH)_2$

11 ЕЛЕКТРОЛІЗ СОЛЕЙ

11.1 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) переміщаються 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 NiCl_2 (анод нерозчинний):

Дисоціація солі: $\text{NiCl}_2 \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^-$;

Дисоціація води: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$;

А(+): $\text{Cl}^-; \text{OH}^-$ $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$;

К(-): $\text{Ni}^{2+}; \text{H}^+$ $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^0$;

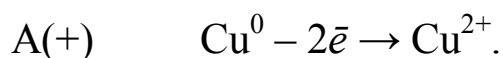
В розчині: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

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).

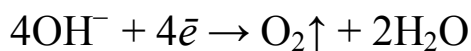
На активному аноді спостерігається активне розчинення металу, з якого виготовлений електрод. Наприклад, розчинення мідного аноду:



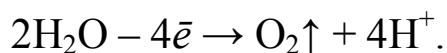
На інертному аноді черговість залежить від виду аніона (кислотного залишку). Якщо кислотний залишок не містить кисень, то він окислюється в першу чергу, наприклад: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} (крім F^-), а іон OH^- залишається в розчині. Наприклад:



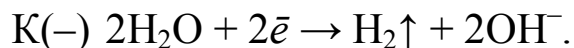
Якщо аніон кисневмісний (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), то в першу чергу розряджаються гідроксид-іони OH^- з води (якщо середа лужна):



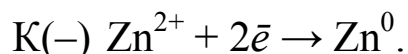
або H_2O (якщо середа нейтральна або кисла):



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 H^+ :

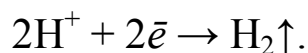


Якщо ж потенціал металу більше стандартного потенціалу олова $E_{\text{Me}} > E_{\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}$, то в першу чергу йде відновлення самого металу:

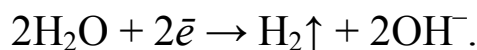


Для металів, розташованих в ряду напруг металів між Al і Sn , в кислому середовищі катодно відновлюються іони водню H^+ , а в нейтральній або лужному середовищі – відновлюються іони металу.

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

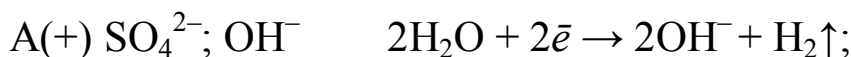


У разі ж нейтральних або лужних середовищ виділення водню є результатом електрохімічного відновлення води:



Розглянемо конкретні приклади електролізу розчинів та розплавів солей.

1. Розчин Na_2SO_4 (вугільний інертний анод)



Тобто йде розряд іонів H^+ і OH^- з води, а сіль тільки збільшує електропровідність розчину. Використовується в хімічній промисловості для синтезу O_2 і H_2 .

2. Розчин NiCl_2 (активний Ni -анод).



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

3. Розплав KCl (інертний анод)



11.2 Практичне застосування електролізу

Найважливіше застосування електроліз знаходить в металургійній, хімічній промисловості і в гальванотехніці.

1. *Отримання Mg з розплаву MgCl_2 у металургійної промисловості:*



Електроліз в металургії використовується для отримання активних металів: Al, Ca, Mg, Na, Li, Be. Для отримання K, Ba, Rb, 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. 11.1). Електролітом служить розчин CuSO_4 , в який додають H_2SO_4 для збільшення електропровідності розчину.

Розчин CuSO_4 (активний Cu-анод):

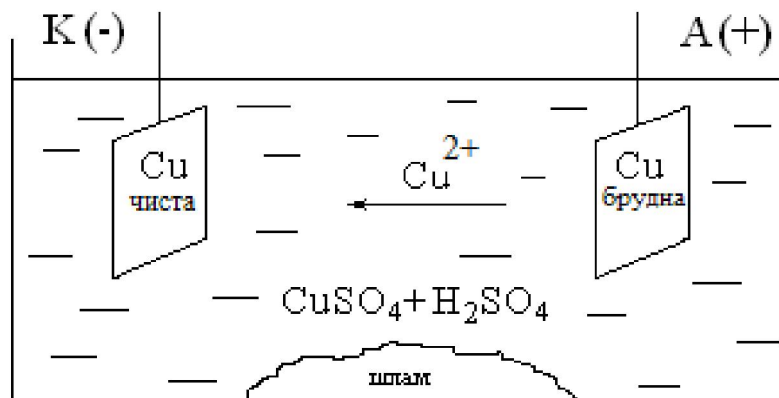


Рис. 11.1. Електрорафінування міді

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

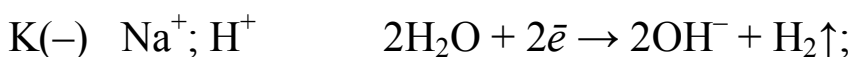
1. Fe, Zn, Ni, Co – ці метали мають значно більш негативні електродні потенціали, ніж Cu. Тому вони анодно розчиняються разом з Cu, накопичуються в електроліті але не осідають на катоді. Тому електроліт періодично піддають очищенню.

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 Cl₂* (рис. 11.2) при електролізі розчину NaCl (інертний анод).



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

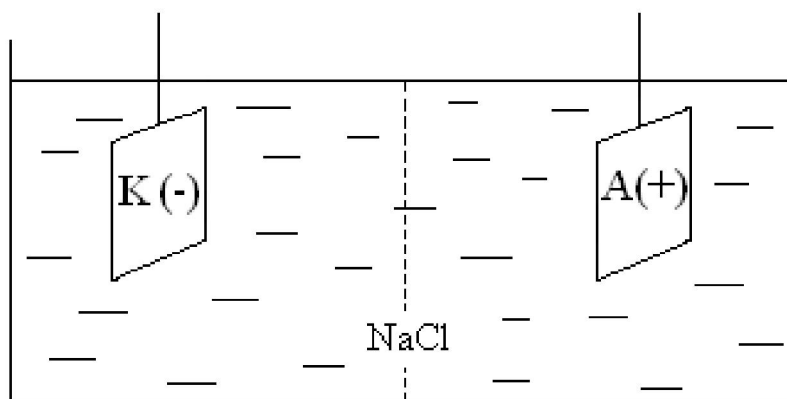


Рис. 11.2. Отримання NaOH та Cl₂↑

2. *Отримання водню H₂* при електролізі розчинів NaOH, H₂SO₄, Na₂SO₄ (на катоді). Використання чистої води для отримання H₂ і O₂ 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 додання 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 пропущенні 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.

11.3 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:

$$m = \frac{A \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{E \cdot I \cdot t}{96500}, \quad (11.1)$$

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:

$$E = \frac{A}{n}. \quad (11.2)$$

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 теоритично 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:

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t \cdot \eta}{96500}, \quad (11.3)$$

де η – ККД використання електроенергії (вихід за струмом), відношення теоритично 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:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}. \quad (11.4)$$

Питання для самоконтролю

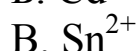
1. Які процеси складають основу електролізу солей?
2. Які метали можливо отримати за допомогою електролізу водних розчинів їх солей?
3. Яка анодна реакція протікає при електролізі з активним анодом водного розчину солі?
4. Чи можливо отримати O_2 та H_2 при електролізі води?
5. Надайте характеристику практичному застосуванню електролиза.

6. Сформулюйте перший та другий закони Фарадея.
7. Який процес називають гальванопластикою?
8. Який процеси відбуваються на електродах при електрорафінуванні міді?

Тестові завдання за змістовним модулем «Електроліз солей»

Оберіть правильну відповідь

1. ВКАЖІТЬ ПОСЛІДОВНІСТЬ КАТОДНОГО ВИДІЛЕННЯ МЕТАЛІВ З РОЗЧИНУ, ЯКИЙ ВМІЩУЄ СУМІШ ІОНІВ



2. ПЕРШОМУ ЗАКОНУ ФАРАДЕЯ ВІДПОВІДАЄ РІВНЯННЯ

A. $m = \frac{n \cdot F}{Q \cdot A};$

Б. $m = \frac{I \cdot t \cdot A}{n \cdot 96500};$

В. $m = \frac{I \cdot t \cdot A \cdot \eta}{n \cdot 96500}$

3. ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СОЛЕЙ NaNO_3 ТА K_2SO_4 НА ЕЛЕКТРОДАХ УТВОРЮЮТЬСЯ

A. різні речовини

Б. однакові речовини

4. МАСА СРІБЛА, ЯКА ВИДІЛЯЄТЬСЯ НА КАТОДІ ПРИ ПРОПУСКАННІ СТРУМУ СИЛОЮ 300 мА ЧЕРЕЗ РОЗЧИН AgNO_3 НА ПРОТЯЗІ 2 ГОДИН, ДОРІВНЮЄ

A. $\frac{300 \cdot 2 \cdot 3600 \cdot 108}{96500};$

Б. $\frac{300 \cdot 2 \cdot 3600 \cdot 108}{2 \cdot 96500};$

В. $\frac{0,3 \cdot 2 \cdot 3600 \cdot 108}{96500};$

Г. $\frac{0,3 \cdot 108}{2 \cdot 3600 \cdot 96500}$

Встановіть відповідність у вигляді комбінації чисел і літер

5. АНОДНІ ПРОЦЕСИ ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ

<i>Заряд аноду</i>	<i>Електродні процеси</i>	<i>Рухаються до аноду</i>
1. позитивний	А. відновлення	I. OH^-
2. негативний	Б. окиснення	II. Na^+
		III. H^+
		IV. SO_4^{2-}
		V. Cl^-

6. АНОДНІ ПРОЦЕСИ НА РІЗНИХ ЕЛЕКТРОДАХ

<i>Анод</i>	<i>Анодні реакції</i>	<i>Приклад</i>
1. розчинний	А. окиснення катіону	I. $2\text{Br}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Br}_2$
2. нерозчинний	Б. окиснення аніону	II. $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$
	В. окиснення кисню води	III. $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
	Г. розчинення металічної фази	IV. $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$
		V. $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}$

7. КАТОДНІ ПРОЦЕСИ ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СОЛЕЙ

<i>Катіон</i>	<i>Катодна реакція</i>	<i>Приклад</i>
1. Cu^{2+}	А. окиснення аніону	I. $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}$
2. H^+	Б. відновлення катіону метала	II. $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$
3. K^+		III. $\text{K}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{K}$
4. Al^{3+}	В. відновлення водню	IV. $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$
5. Ni^{2+}	води	V. $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
		VI. $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}$

8. ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ СОЛІ NaCl

<i>Вид солі</i>	<i>Електродний процес</i>	
	<i>анодний</i>	<i>катодний</i>
1. розплав	А. $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$	I. $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
2. розчин	Б. $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	II. $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$
	В. $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	III. $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$

12. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

12.1 Поняття про дисперсні системи і їхня класифікація

Будь-яку речовину твердого, рідкого або газоподібного стану можна довести до ступеня більшого або меншого роздрібнювання, здрібнювання. Процес здрібнювання речовини називається диспергуванням, а ступінь здрібнювання речовини – ступенем дисперсності.

Дисперсні системи – це системи, у яких одна речовина є роздріблена і розподілена у вигляді більш-менш дрібних часток у середовищі іншої речовини. Роздріблена і розподілена речовина називається дисперсною фазою, а те середовище, у якій розподілена дисперсна фаза, називається дисперсійним середовищем. Дисперсні системи вивчає колоїдна хімія. У 1925 р. німецько-австрійський хімік Ріхард Зігмонді одержав Нобелівську премію за встановлення гетерогенної природи колоїдних розчинів.

Існують дві класифікації дисперсних систем: за ступенем дисперсності і за агрегатним станом.

Класифікація дисперсних систем за ступенем дисперсності, тобто за величиною часток дисперсної фази, включає три групи: низько-дисперсні, колоїдно-дисперсні і молекулярно- і іонно-дисперсні системи (табл. 12.1). З розглянутих трьох груп найбільш всебічному і глибокому вивченню піддалися молекулярно-дисперсні системи, відомі за назвою молекулярних розчинів. Такі системи є стійкими. Вони відносяться до гомогенних (однорідних) систем.

Ступенем дисперсності називається величина зворотна середньому діаметрові часток дисперсної фази:

$$D = \frac{1}{2r}. \quad (12.1)$$

У дисперсних системах кінетичною і структурною одиницею є не іон і не молекула, а більш високоорганізовані одиниці речовини або у виді агрегатів з порівняно великого числа молекул або атомів,

названих міцелами, або у вигляді макромолекул, тобто молекул полімерів "гігантських" розмірів $\sim 10^{-7}$ - 10^{-9} м.

Таблиця 12.1

Класифікація дисперсних систем за ступенем дисперсності

Групи	Число атомів в одній частці	Діаметр часток дисперсної фази	Характеристика дисперсних часток
Грубодисперсні (зависі: суспензії, емульсії)	$> 10^9$	$>10^{-7}$ м	Не проходять через паперові фільтри; порівняно швидко осідають (або спливають); не дифундують; видимі в звичайний мікроскоп
Високодисперсні (колоїдні розчини або золі)	10^3 - 10^9	10^{-7} - 10^{-9} м	Проходять через паперовий фільтр, але затримуються ультрафільтром; помітно не осідають; дуже слабо дифундують; невидимі в звичайний мікроскоп, але виявляються за допомогою ультрамікроскопа
Молекулярно- і іонно-дисперсні (істинні розчини)	$<10^3$	$<10^{-9}$ м	Проходять через усі фільтри; не осідають, добре дифундують; не виявляються в ультрамікроскопі

Дисперсні системи є гетерогенними системами. Однак, якщо в низько-дисперсних системах частки можна спостерігати за допомогою мікроскопа, то колоїдні частки, з причини їхніх незначних розмірів, не можна знайти навіть за допомогою мікроскопа. Тому колоїдні системи, на відміну від низько-дисперсних, називаються мікрогетерогенними системами.

Якщо всі частки дисперсної фази мають однакові розміри, то такі системи називають монодисперсними. Частки неоднакового розміру дають полідисперсні системи. Форма часток дисперсної фази може бути сферичною, пластинчастою, паличкоподібною. Якщо частки дисперсної фази не зв'язані, то система називається вільнодисперсною (рис. 12.1).

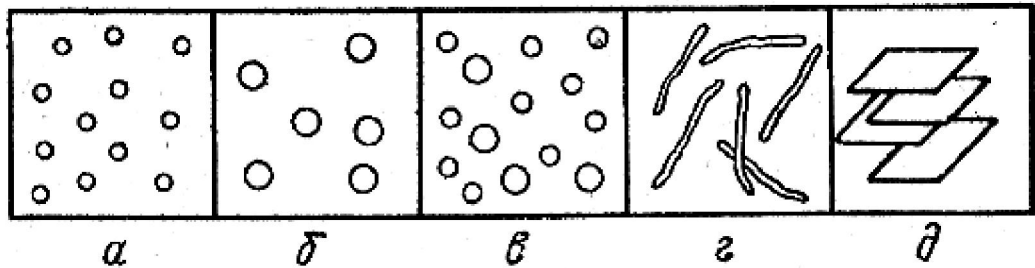


Рис. 12.1. Вільнодисперсні системи: (а-в) – корпускулярно-; г – волокнисто-; д – плівково-дисперсні; а,б – монодисперсні; в – полідисперсна система

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом кожної з двох фаз, що утворюють систему. Приймаючи за основу три агрегатних стани дисперсійного середовища: газове (Г), рідке (Р) і тверде (Т), дисперсні системи класифікують на три типи, з підрозділом кожного типу на класи по трьох агрегатних станах дисперсійного середовища.

Індекси: 1 – дисперсійне середовище, 2 – дисперсна фаза.

Аерозолі

$\Gamma_1\text{-}\Gamma_2$ – не існує дисперсних систем, тому що гази змішуються один з одним у всіх відносинах, утворюючи однофазні системи.

$\Gamma_1\text{-}P_2$ – тумани

$\Gamma_1\text{-}T_2$ – пил, дим

Ліозолі

$P_1\text{-}\Gamma_2$ – рідкі піни

$P_1\text{-}P_2$ – емульсії

$P_1\text{-}T_2$ – суспензії і колоїдні розчини (низько- і високодисперсні)

Літозолі

$T_1\text{-}\Gamma_2$ – тверді піни: пінопласти, шлак, пемза, хліб

$T_1\text{-}P_2$ – натуральні перли ($\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)

$T_1\text{-}T_2$ – бетон, металокераміка, сплави, емалі, дорогоцінні камені, кольорове скло.

Дисперсної системи, утвореної двома газами (газоподібне в газоподібному), не існує. Ці системи можуть бути тільки неколоїдними гомогенними, тому що в них відсутня поверхня розділу між газами.

Найбільш вивченими і маючими найбільше практичне значення з восьми класів дисперсних систем є ліозолі (рідкі золі)

або власне колоїдні розчини. В залежності від хімічного складу дисперсійного середовища лізолів вони поділяються на гідрозолі, якщо дисперсійним середовищем є вода й органонолі, якщо дисперсійним середовищем є яка-небудь органічна рідина.

12.2 Методи одержання дисперсних систем

Для одержання і тривалого існування золів потрібні наступні умови:

1) наявність двох взаємно нерозчинних компонентів, як умова утворення двох складових систем: дисперсної фази і дисперсійного середовища;

2) доведення речовини дисперсної фази до колоїдного ступеня дисперсності (10^{-7} - 10^{-5} см);

3) невисока концентрація дисперсної фази;

4) наявність стабілізатора, що сприяє стійкості золя.

У залежності від того, якими шляхами досягається колоїдний ступінь дисперсності, методи одержання колоїдних систем підрозділяються на дві групи:

1) методи диспергування (роздрібнення), засновані на роздрібненні більш-менш великих утворень до часток колоїдного розміру;

2) методи конденсації (агрегації), якщо колоїдний ступінь дисперсності досягається шляхом з'єднання атомів, іонів і молекул у більш великі частки колоїдних розмірів.

На рис. 12.2 представлена схема одержання колоїдних розчинів по методу диспергування і конденсації.

Диспергування включає три групи методів. *Метод механічного диспергування* полягає в енергійному роздрібненні речовини дисперсної фази й у змішуванні її з рідиною, що служить дисперсійним середовищем, а також у додаванні стабілізатора. Прилади і машини, що застосовуються для цієї мети, працюють на принципі стирання, роздавлювання або удару. Досить високий ступінь роздрібнення досягається за допомогою кульових млинів.

Кульовий млин працює на принципі удару і стирання і уявляє собою порожній циліндр, у якому знаходиться відоме число сталевих або порцелянових куль (рис. 13.3а).

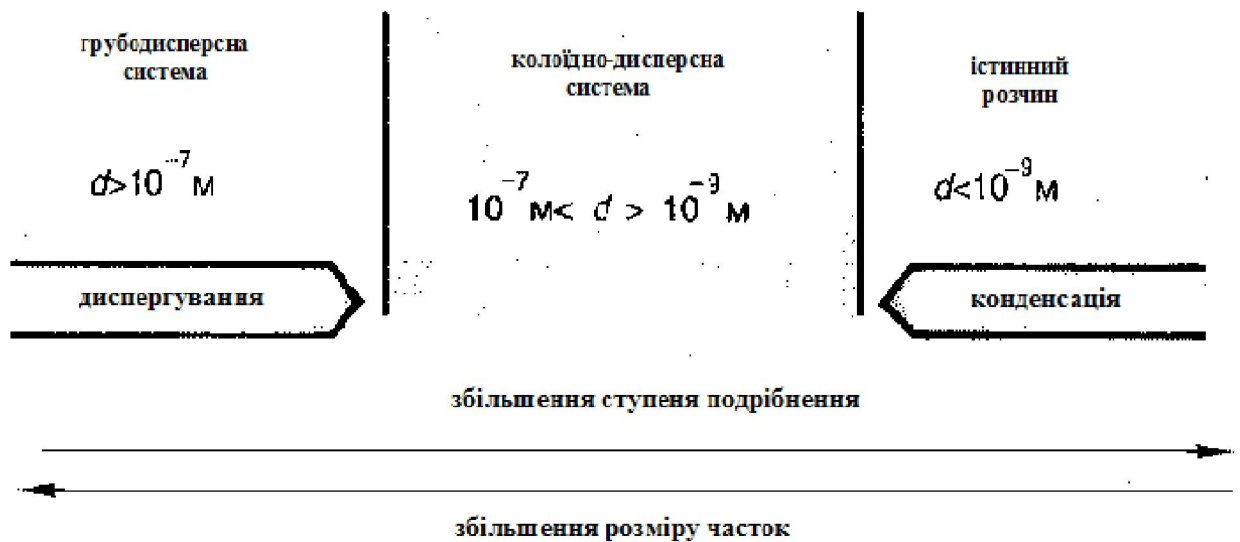


Рис. 12.2. Методи одержання дисперсних систем

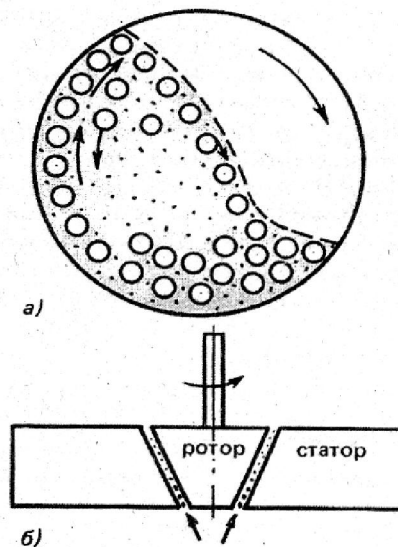


Рис. 12.3. Улаштування млинів: а — кульового; б — колоїдного

У циліндр матеріал завантажується в сухому або мокрому вигляді. Потім циліндр приводиться в обертання. Під впливом відцентрової сили кулі притискаються до стінки циліндра і унаслідок виникаючого тертя піднімаються на деяку висоту. У той момент, коли сила ваги перевищує силу тертя і відцентрову силу куля падає й ударом дробить матеріал. Разом з тим кулі, перекочуючи, роблять також і стирання матеріалу.

Дуже тонке роздрібнення (до 0,1-1 мкм) досягається на спеціальних колоїдних млинах (рис. 12.3 б). Цей пристрій

представляє міцний металевий циліндр, усередині якого містяться два диски з гладко відшліфованою поверхнею. Нижній диск укріплений нерухомо, а верхній дуже швидко обертається (10000-20000 об/хв). Диски розташовані так, що між ними залишаються лише дуже маленькі зазори. У порожню вісь насосом нагнітається суспензія речовини в якій-небудь підходящій рідині, наприклад, завись графіту у воді або олії. Частки суспензії потрапляють у зазори між дисками. Тут вони випробують дуже сильний механічний вплив і роздрібнюються. Через отвір унизу рідина іде в особливий проміжний збірник, а потім знову повертається в млин. Так продовжується доти, поки частки не досягнуть бажаного розміру. Процеси диспергування ведуть при додаванні стабілізуючих речовин, що перешкоджають злипанню роздрібнених часток. Колоїдні млини використовуються у різних виробництвах. Вони надають можливість одержання високодисперсних суспензій і стійких емульсій (фармацевтичних і косметичних препаратів, харчових емульсій, технічних емульсій, зокрема бітумних, наповнювачів і т.п.).

Процеси механічного диспергування відіграють велику роль у природі, в утворенні природних колоїдів при обвалах, вивітрюванні, ерозії ґрунтів, замерзанні води в тріщинах та ін.

Метод електричного диспергування заснований на утворенні електричної дуги від джерела постійного струму між електродами, виготовленими у виді дротиків з диспергуємого металу і поміщеними під водою. Це призводить до розпилення металу й у воді утвориться золь цього металу. Сутність методу електричного розпилення полягає в тому, що, з одного боку, відбувається відрив дрібних часточок від електродів, з іншого боку – під впливом високої температури електричної дуги утворюються пари металу, що конденсуються і ведуть до утворення колоїдних часточок. З цього погляду метод електричного розпилення можна розглядати одночасно як дисперсійний, і як конденсаційний.

Метод ультразвуку полягає в дробленні речовини, що знаходиться в дисперсійному середовищі, під дією високочастотних ультразвукових хвиль, що мають частоту коливань більш 20 тис./с. При проходженні звукової хвилі в рідині відбуваються місцеві стиски – розширення, що створюють зусилля, що розриває, і ведуть

до диспергування зважених часток. Метод ультразвуку знаходить досить широке промислове застосування для одержання суспензій, емульсій, а також колоїдних розчинів барвників, графіту та ін.

Якщо пропускати ультразвукові хвилі через суміш масла з водою, то частки суміші приходять у сильний коливальний рух, дробляться і, перемішуючи, утворюють емульсію масла у воді. Подібним же чином утвориться емульсія ртуті у воді. Крім емульгуючої дії ультразвук робить на тверді речовини і диспергуючу дію. Так, при диспергуванні в рідинах смоли, гіпсу, сірки були отримані системи з частками колоїдних розмірів. За допомогою ультразвуку одержують колоїдні розчини металів.

Конденсаційні методи одержання дисперсних систем в порівнянні з диспергуванням більш різноманітні і найбільш уживані на практиці. Конденсаційні методи можна поділити на дві групи: методи фізичної конденсації і методи хімічної конденсації.

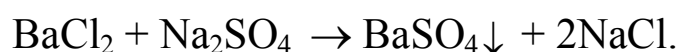
Методи фізичної конденсації включають утворення колоїдних розчинів шляхом різкої конденсації пари або шляхом різкого зменшення розчинності. Найпростіший приклад утворення колоїдних систем – *конденсація пари*, наприклад, утворення атмосферного туману при конденсації вологи повітря в результаті його охолодження. При пропущенні пару, наприклад, що кипить ртуті в холодну воду, що містить стабілізуючі електроліти (солі амонію), утвориться стійкий золь ртуті. У такий же спосіб можна одержувати золі селену і сірки.

Щоб одержати колоїдний розчин з якого-небудь молекулярного розчину, повинні бути створені такі умови, при яких розчинність речовини різко знизиться. Найпростіший спосіб – *заміна розчинника*, тобто додавання іншої рідини, що є для цієї речовини поганим розчинником і разом з тим добре змішується з вихідним розчинником. Так, наприклад, при уливанні спиртового розчину каніфолі у велику кількість води, у якій каніфоль нерозчинна, утвориться прозорий опалесцентний золь.

Інший приклад. Якщо у воду, помішуючи, додавати по краплях спиртовий розчин, що містить ефірні олії (одеколон, парфуми), то утвориться мутнуватий, дуже стійкий золь. Таким методом можна одержувати високодисперсні колоїдні розчини багатьох речовин, наприклад, сірки, селену, фосфору, мастики.

Методи хімічної конденсації включають процеси, у яких колоїдні розчини виходять у результаті тієї або іншої хімічної реакції. За типом реакції, що протікає, розрізняють методи: подвійного обміну, гідролізу, відновлення, окиснення та ін. Стабілізатором звичайно є одна з речовин, що вступають у реакцію.

Реакції подвійного обміну дають золі різної стійкості в залежності від концентрації присутніх електролітів. Тому стійкість золя, отриманого шляхом реакції подвійного обміну, у значній мірі залежить від природи другого продукту реакції. Якщо підібрати реакцію так, щоб другий продукт не був електролітом або був слабким електролітом, то створюються сприятливі умови для виникнення золя. Прикладом такої реакції є одержання золя сульфату барію:

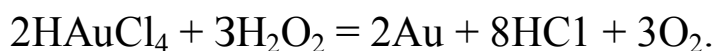


Гідроліз найчастіше використовують для одержання золів гідроксидів металів. Кращі умови гідролізу – невисока концентрація солі і нагрівання розчину. Так, доливаючи до киплячої води по краплях 2 % розчин хлориду феруму(III), одержують яскраво-червоного кольору колоїдний гідроксид феруму(III) по реакції:



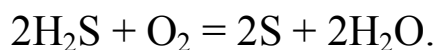
Щоб додати колоїдному розчинові стійкість, треба швидко видалити з нього електроліт HCl. У той же час при проведенні безпосередньої взаємодії між сіллю феруму(III) і лугом утвориться грубодисперсний золь, тому що уводиться велика кількість OH^- -груп.

Відновлення є найважливішим хімічним методом для одержання простих тіл у стані колоїдного розчину. Як приклад можна привести одержання гідрозолів золота з розчину HAuCl_4 шляхом відновлення, наприклад, Гідрогена пероксидом або формальдегідом по реакції:



Шляхом відновлення одержують золі Ag, Pt, Hg, Cu, Se, Te.

Окиснення застосовується для одержання золів сірки і селену дією кисню на сірчистий і селенистий водень:



12.3 Методи очищення колоїдних розчинів

Колоїдні розчини при їхньому утворенні майже завжди «забруднюються» різними домішками, найчастіше електролітами. Для одержання золів у чистому вигляді необхідно видаляти домішки, тому що присутність надлишкових кількостей електролітів сильно знижує їхню стійкість. Найбільш розповсюдженими методами очищення колоїдних розчинів від домішок є діаліз і ультрафільтрація.

Діаліз – це процес очищення колоїдних розчинів від молекулярно-іонних домішок розчинених речовин, заснований на різниці у швидкостях дифузії істинно- і колоїдно-розчинених речовин через напівпроникну перегородку. Для цілей діалізу застосовують тваринні і рослинні перетинки, мембрани з колодію і целофану, керамічні пористі матеріали та ін. Різноманітні прилади для діалізу називаються діалізаторами. Найпростіший прилад для діалізу зображений на рис. 12.4 і являє собою, судину, у якої нижній отвір затягнутий мембраною. У судину наливають колоїдний розчин, що підлягає очищенню, після чого він занурюється в іншу судину, наповнену чистою водою. Молекули й іони легко проникають через мембрану в розчинник, при постійній зміні якого можна очистити колоїдний розчин від домішок.

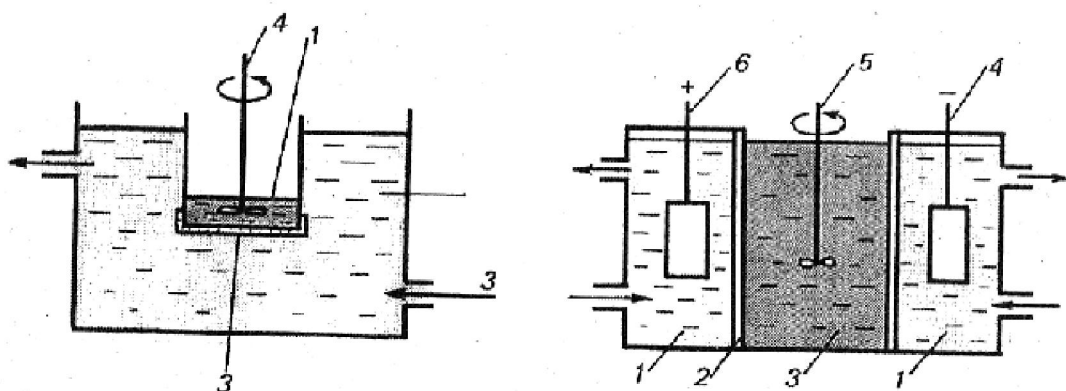


Рис. 12.4. Схема електродіалізатора: 1 – розчинник; 2 – мембрана; 3 – діалізуємий розчин; 4 – катод; 5 – мешалка; 6 – анод

Для більш швидкого і повного очищення колоїдів від електролітів у виробництві застосовують так званий електродіаліз. Це діаліз із застосуванням постійного струму, здійснюваний у електродіалізаторі (рис. 12.4). Останній являє собою судину, розділену двома мембранами на три частини. У середню частину поміщають колоїдний розчин. У бічних частинах, через які пропускається чиста вода, знаходяться електроди. При замиканні струму іони електроліту безперешкодно проходять через мембрану, а колоїд залишається в середній частині. Електродіаліз дозволяє за кілька годин закінчити очищення колоїдного розчину. У виробничих умовах діалізом очищають від солей клей, желатин, барвники, силікагель, що дублять речовини й інші технічно важливі матеріали.

Ультрафільтрація – це процес відділення дисперсної фази від дисперсійного середовища шляхом фільтрування колоїдних розчинів через напівпроникні мембрани. При ультрафільтрації колоїдні частки залишаються на ультрафільтрі (мембрані), а фільтрат, що містить електроліти, переходить у розчинник. Для прискорення ультрафільтрацію проводять під тиском. Шляхом ультрафільтрації можна робити і концентрування золів.

12.4 Молекулярно-кінетичні й оптичні властивості дисперсних систем

Дифузією називається процес вирівнювання концентрації часток по всьому об'єму розчину під впливом теплового або броуновського руху. Процес дифузії завжди необоротний. Розчинена речовина прагне рухатися від місць з більшою концентрацією до місць з меншою концентрацією, процес йде до повного вирівнювання концентрації. *Дифузія в дисперсних системах* спостерігається у всіх їх видах, починаючи від молекулярно-дисперсних до систем з видимими в звичайний мікроскоп частками. Швидкість дифузії часток у колоїдних системах у багато разів менше, ніж в істинних розчинах. Швидкість дифузії зростає в міру підвищення температури і зменшується в міру збільшення в'язкості середовища і розміру часток.

Під дією сили ваги колоїдні частки незалежно від їхньої природи осідають на дно, цей процес називається седиментацією. Осіданню часток протидіє дифузія. У випадку більш великих часток дія сили ваги виявляється переважною, і вони з більшою або меншою швидкістю осідають на дно судини. Для часток же більш дрібних швидкість дифузії достатня для запобігання осідання на дно, тобто сила ваги врівноважується дифузією. Тому в колоїдних розчинах і в суспензіях з досить малими частками, розміри яких не перевищують десятих часток мікрона, під впливом сили ваги встановлюється *седиментаційна рівновага*. Вона характеризується поступовим зменшенням концентрації від дна судини до верхніх шарів розчину.

Зміна концентрації з висотою за інших рівних умов тим більше, чим більше маса часток. Для полідисперсних систем, наприклад, суспензій, що містять частки різних розмірів, для великих часток спостерігається більш сильна зміна концентрації з висотою, чим для дрібних часток. Отже, при рівновазі середній розмір часток суспензії у верхній частині судини буде менше, ніж у нижній.

Системи, частки яких не осідають помітно під дією сили ваги, називаються седиментаційно (кінетично) стійкими. Седиментаційно стійкі всі колоїдні системи, тому що розмір їхніх часток дуже малий і сила ваги невелика. Седиментаційно стійкі також дисперсні системи з розміром часток менш одного мікрона.

Усі грубодисперсні системи, розмір часток яких більш одного мікрона, седиментаційно (кінетично) нестійкі. Грубодисперсні системи з часом розшаровуються на висококонцентрований шар дисперсної фази і на шар чистого дисперсійного середовища.

При седиментації суспензій можуть спостерігатися два різних випадки. В одному випадку кожна частка осідає окремо, не зчіплюючись з іншими, осідання відбувається повільно. В іншому випадку частки суспензії коагулюють, зчіплюються один з одним під дією молекулярних сил і осідають у вигляді цілих пластівців; осідання проходить дуже швидко. Такі системи називаються агрегативно нестійкими.

Швидкість осідання (швидкість седиментації) часток прямо пропорційна квадратові їхнього діаметра.

Світлорозсіювання як характерна оптична властивість типових колоїдних розчинів обумовлюється їхньою гетерогенністю. Давно було помічено, що багато розчинів, що здаються в минаючому світлі зовсім однорідними, при розгляді у відбитому світлі виявляють велику або меншу мутність, тобто опалесцують.

Відомий фізик Тіндаль у 1868 р. показав, що при проходженні яскравого пучка променів світла через зовсім прозорий колоїдний розчин, шлях його видний у вигляді опалесцентної смуги при спостереженні збоку на темному тлі. Це явище одержало назву ефекту Тіндаля. Інтенсивність світлорозсіювання залежить від ступеня дисперсності. Область максимального світлорозсіювання лежить саме в інтервалі ступенів дисперсності, характерних для колоїдних систем. Крім того, на оптичне поведіння системи впливає і форма часток: сферичні, пластинчасті, паличкоподібні.

12.5 Поверхневі явища і сорбція

На поверхні розділу фаз знаходиться значний запас особливого виду енергії, так званої вільної поверхневої енергії. Величина вільної поверхневої енергії за інших рівних умов пропорційна величині поверхні розділу і, отже, зростає в міру збільшення ступеню роздробленості речовини.

Поверхневі явища – це процеси, що відбуваються на границі розділу фаз і обумовлені особливостями складу і будови поверхневого шару. Вони уявляють великий як теоретичний, так і практичний інтерес. На них, зокрема, засновані збагачення руд флотацією, змащення, фарбування, поглинання шкідливих газів і водяних пар, одержання стійких емульсій, пін та ін.

Усі поверхні розділу в залежності від агрегатного стану граничних фаз поділяють на два типи:

- 1) рухливі поверхні розділу між рідиною і газом і двома рідинами, що не змішуються;
- 2) нерухомі поверхні розділу між твердим тілом і газом, твердим тілом і рідиною, твердим тілом і твердим тілом.

Усяка поверхня розділу різко відрізняється за своїми фізико-хімічними властивостями від внутрішніх частин обох фаз, що граничать. На поверхні розділу фаз є надлишок вільної поверхневої

енергії, джерелом якої є ненасиченість силового поля молекул поверхневого шару. Молекули в шарах рідин і твердих тіл, що безпосередньо прилягають до поверхонь розділу, знаходяться в особливо енергетичному стані. Ці шари різко відрізняються за багатьма фізико-хімічними характеристиками від властивостей фаз у глибині їхнього об'єму. Відмінності пов'язані з визначеною орієнтацією молекул у поверхневих шарах та іншим енергетичним станом їх у порівнянні з молекулами в об'ємі. На рис. 12.5 показана границя розділу рідина-газ. Молекули, що знаходяться усередині рідини, випробують однакове в усіх напрямках притягання з боку всіх навколишніх сусідніх молекул.

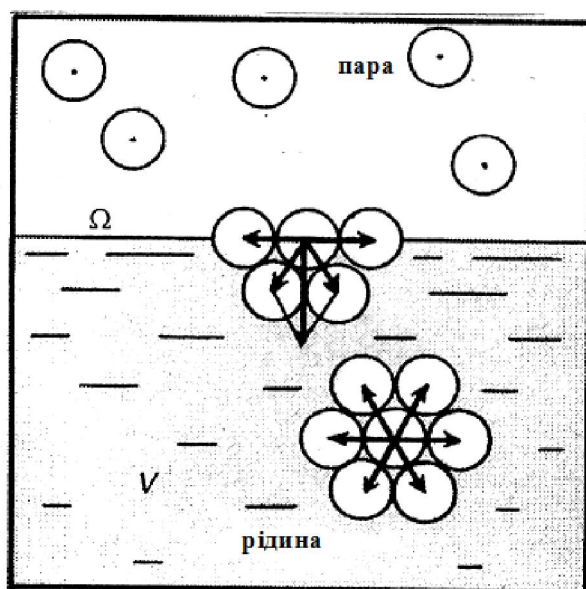


Рис. 12.5. Міжмолекулярні сили, які діють на молекулу в поверхневому шарі і в об'ємі рідини

У молекул же поверхневого шару не всі сили молекулярного зчеплення компенсовані, тому що в газоподібній фазі молекули відлучені одна від одної на великі відстані і діючі між ними сили взаємного притягання незначні. Отже, усі молекули, що знаходяться на поверхні розділу рідини і газу, випробують притягання тільки з боку рідкої фази. Вони прагнуть втягтися усередину рідини, унаслідок чого поверхня розділу рідини зменшується. Під внутрішнім тиском рідини розуміють силу притягання між молекулами рідини в її об'ємі. Величина внутрішнього тиску рідин,

особливо полярних, дуже велика, порядку 10^8 Па. Сили притягання, рівні внутрішньому тискові, утягують молекули рідини з поверхні в глиб об'єму, зменшуючи площу поверхні до мінімально можливої за даних умов. Цим пояснюється куляста форма дрібних крапель рідини. Для того щоб створити нову поверхню розділу, наприклад, розтягання рідини в плівку, треба затратити роботу проти сил молекулярного зчеплення.

Поверхневий натяг σ є величина, вимірювана поверхневою енергією, що приходить на одиницю площі поверхневого шару. Він чисельно дорівнює роботі, яку необхідно зробити для утворення одиниці поверхні розділу фаз при постійній температурі. Його вимірюють у дин/см або Дж/м².

Вільна поверхнева енергія F дорівнює добуткові величини площі поверхні S на поверхневий натяг σ :

$$F = \sigma \cdot S. \quad (12.2)$$

Як відомо з термодинаміки, умовою стійкої рівноваги системи є мінімум вільної енергії. При незмінній поверхні розділу фаз вільна поверхня енергії може бути зменшена за рахунок зменшення поверхневого натягу ($\sigma \rightarrow \min$). Процеси, що зменшують поверхневий натяг, також є мимовільними. Одним з таких процесів є адсорбція – концентрування речовини на поверхні розділу фаз.

Розчинені речовини можуть підвищувати, знижувати і практично не впливати на поверхневий натяг рідин.

1) *Поверхнево-активні речовини* (ПАР), при розчиненні яких знижується поверхневий натяг на границі розділу фаз. Здатність речовини знижувати поверхневий натяг даної границі розділу фаз називають поверхневою активністю. Стосовно води ПАР є спирти, кислоти аліфатичного ряду, складні ефіри, білки та ін.

2) Якщо розчинена речовина незначно підвищує поверхневий натяг розчинника, то такі речовини називають поверхнево-інеактивними (ПІР). Стосовно води ПІР є неорганічні кислоти, підстави, солі і такі органічні сполуки, як гліцерин, амінокислоти та ін.

3) Якщо розчинена речовина практично не змінює поверхневого натягу розчинника, то його називають поверхнево-неактивною речовиною (ПНР). Стосовно води таким є сахароза.

На рис. 12.6 показані залежності поверхневого натягу від концентрації розчинів ПАР, ПІР і ПНР. Надалі будуть розглядатися головним чином ПАР. До ПАР відносять органічні сполуки з несиметричною будовою молекул, що складаються з полярних (гідрофільних) і неполярних (гідрофобних) груп. Молекули ПАР називають дифільними, тобто складаються з «голови» (полярна група) і «хвоста» (неполярний вуглеводневий радикал).

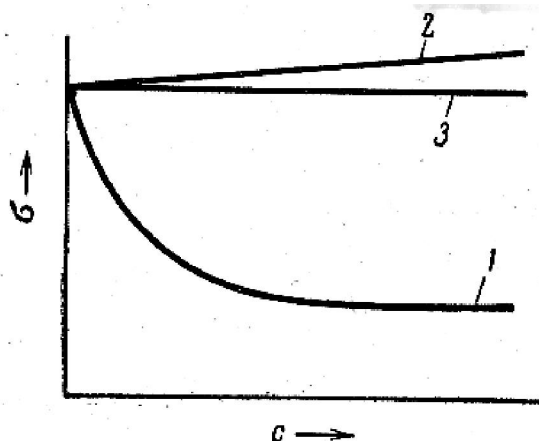


Рис. 12.6. Змінення величини поверхневого натягу для:
1 – ПАР; 2 – ПІР; 3 – ПНР

Полярна група, що володіє моментом диполя і досить інтенсивним силовим полем, має спорідненість до полярної фази. Полярними властивостями володіють такі атомні угруповання, як $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ та ін. Схематично будова молекули ПАР зображена на рис. 12.7:

Полярна група викликає спорідненість молекул поверхнево-активної речовини до полярної фази (до води), неполярний вуглеводневий ланцюг молекули, не маючи майже ніякої спорідненості з водою, має спорідненість з неполярною фазою або з рідкими вуглеводнями, або з газоподібною фазою, у якій інтенсивність дії молекулярних сил у край малі. При адсорбції полярна група втягується в полярне середовище. У той же час неполярна група виштовхується в неполярну фазу (наприклад, повітря). У зв'язку з цим молекули поверхнево-активної речовини певним чином орієнтуються і концентруються на поверхні розділу

фаз. Поверхневий натяг води (а, отже, і поверхнева енергія) при цьому зменшується.

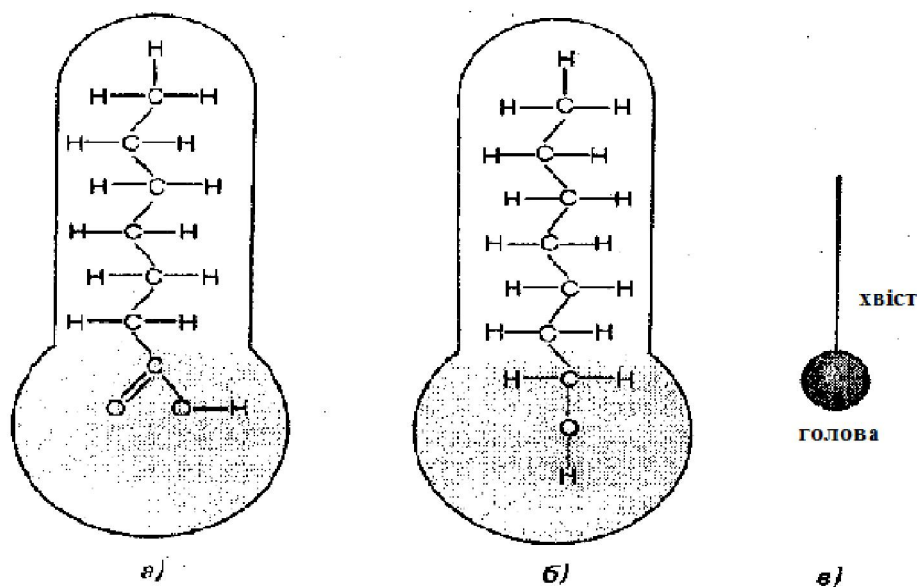


Рис. 12.7. Модель молекули ПАР: а – будова гептанової кислоти; б – будова гептанового спирту; в – загальна модель молекули ПАР

Приклади подібної орієнтації молекул ПАР наведені на рис. 12.8.

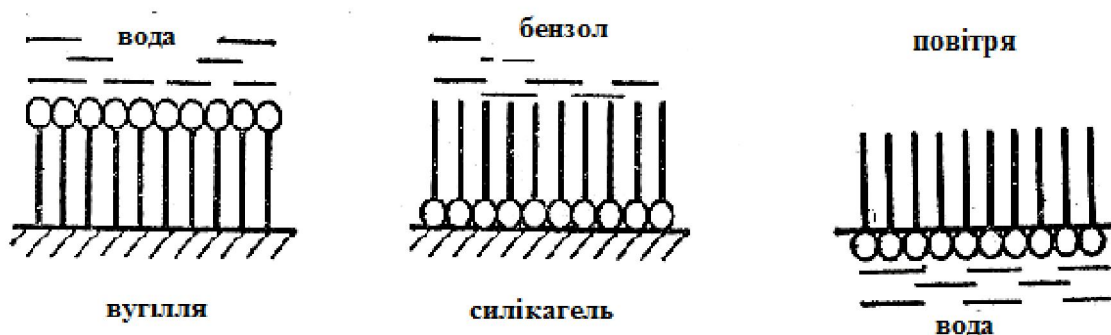


Рис. 12.8. Приклади орієнтації молекул ПАР на різних границях розділу фаз

Тому що розчинність ПАР звичайно невелика, а взаємодія молекул ПАР з молекулами розчинника менше, ніж молекул розчинника між собою, то молекули ПАР виносяться на поверхню рідини. Для ППР ситуація протилежна. Таким чином, концентрація ПАР на границі розділу фаз вище, ніж в об'ємі розчину, для ППР –

навпаки. У речовин, що не впливають на поверхневий натяг розчинника, концентрація в поверхневому шарі й в об'ємі розчину будуть однакові. Кількісною характеристикою подібного розподілу речовин є *величина адсорбції* (Γ) – це різниця концентрації речовини в поверхневому шарі та в об'ємі розчину. Для ПАР $\Gamma > 0$, для ПІР $\Gamma < 0$, а для ПНР $\Gamma = 0$.

Залежність величини адсорбції від концентрації розчиненої речовини при постійній температурі називають *ізотермою адсорбції*. Приклад *ізотерми адсорбції* приведений на рис. 12.9. При малих концентраціях ПАР вуглеводні радикали «лежать» на поверхні полярної рідини, а полярні угруповання занурені в неї (ділянка б). Зі збільшенням концентрації ПАР в розчині число молекул, що знаходяться в поверхневому шарі зростає. Це призводить до утворення на граничній поверхні насиченого мономолекулярного адсорбційного шару (ділянка в), у якому молекули ПАР гранично орієнтовані. Цей шар образно називається *частоклом Ленгмюра*. У такій ситуації досягається межа адсорбції Γ_{∞} .

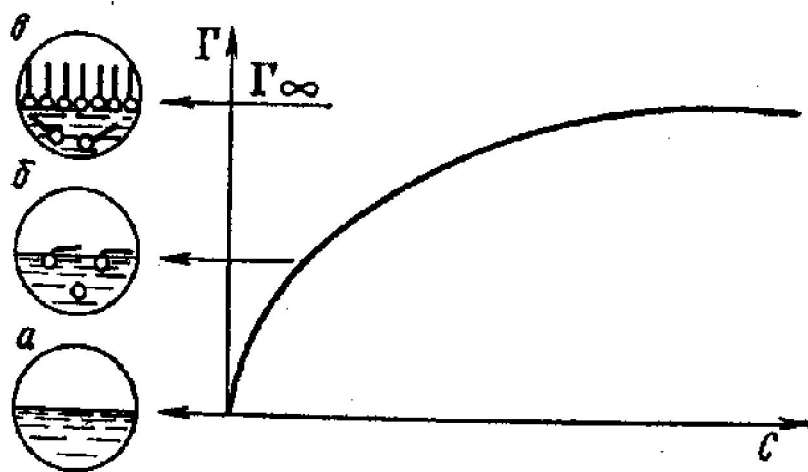


Рис. 12.9. Ізотерма адсорбції ПАР. Структура поверхневого шару: а – розчинник; б – ненасичений мономолекулярний шар ПАР; в – насичений мономолекулярний шар ПАР

Поверхнева активність залежить від природи ПАР. Справедливо *правило Дюкло-Траубе*: у рядах насичених жирних кислот і спиртів при подовженні ланцюга на одну $-\text{CH}_2$ -групу

поверхнева активність гомолога у водному розчині збільшується в 3-3,5 рази.

Особливо велике практичне значення мають міцелоутворюючі ПАР, наприклад, мила. Їхні молекули містять великий гідрофобний радикал, часто складної будови, і сильно гидратуючу полярну групу, дисоціюючу або недисоціюючу, наприклад, ланцюг поліоксиетилена $-(CH_2CH_2O)-$. У розчинах таких сполук з підвищенням концентрації до деякої критичної величини, називаною критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ), можуть мимовільно утворитися міцели — агрегати з орієнтованих молекул (рис. 12.10).

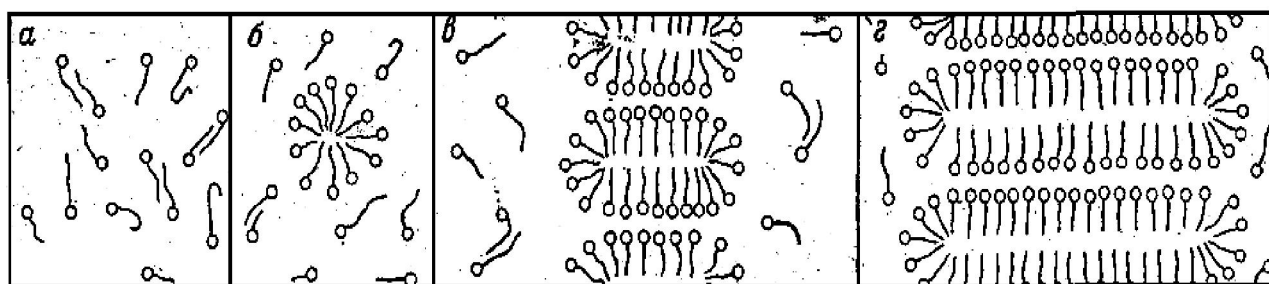


Рис. 12.10. Схема утворення міцел в розчині мила:

а — розбавлений розчин мила; б — концентрований розчин, у якому є сферичні міцели мила; в, г — концентрований розчин, у якому є пластинчаті міцели

Сорбція — це процес поглинання однієї речовини (сорбата або сорбтива) іншою речовиною (сорбентом). У залежності від механізму розрізняють абсорбцію, адсорбцію і хемосорбцію.

Абсорбція — це поглинання газу або пари всім об'ємом твердої речовини або рідини. Цей процес складається з проникнення шляхом дифузії молекул газу в масу сорбенту і утворення твердого або рідкого розчину. Тому що у твердих речовинах швидкість дифузії дуже мала, то абсорбція в них протікає повільно і для встановлення рівноваги потрібен значний час. Підвищення температури прискорює хід абсорбції. Прикладом абсорбції є поглинання газів і пар різними матеріалами. Наприклад, поглинання водню паладієм або платиною, абсорбція аміаку і вуглекислого газу водою.

Адсорбція – це зміна концентрації речовини на границі розділу фаз. Адсорбція відбувається на будь-яких міжфазових поверхнях (рідкої, твердої). На твердій поверхні вона обумовлена наявністю мікрodefектів, що перевищують атомні розміри в десятки і сотні разів. Адсорбція в першу чергу відбувається на ділянках з великим локальним запасом поверхневої енергії, так званих активних адсорбційних центрах, біля яких і групуються молекули адсорбата (рис. 12.11). На відміну від твердого тіла поверхні рідин рівноцінні в адсорбційному змісті.

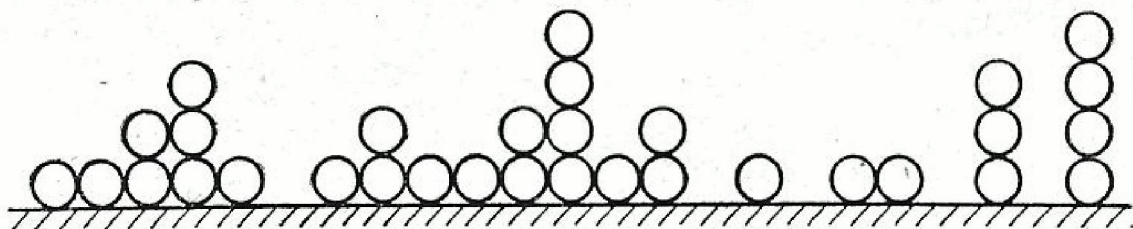


Рис. 12.11. Адсорбційні центри на поверхні твердого тіла

У залежності від характеру діючих сил розрізняють фізичну і хімічну адсорбцію (хемосорбцію).

Фізична адсорбція визначається силами міжмолекулярної взаємодії (ван-дер-ваальсові сили). Фізична адсорбція оборотна, вона зменшується зі збільшенням температури. Це пояснюється посиленням протилежного процесу – десорбції, викликаного прагненням до рівномірного розподілу речовини внаслідок теплового руху (як і дифузія).

Хемосорбція полягає не тільки в процесі фізичного поглинання речовини, але й у хімічній взаємодії сорбтива із сорбентом з утворенням нової хімічної речовини. У свою чергу, хемосорбція підрозділяється на абсорбційну й адсорбційну. Ілюстрацією хемосорбції є поглинання кисню поверхнею активованого вугілля. При спробі його десорбції виділяється не кисень, а вуглекислий газ. Процеси, що відбуваються на поверхні активованого вугілля, схематично представлені на рис. 12.12.

Як приклад хімічної адсорбції можна вказати утворення найтоншого шару оксида на поверхні деяких металів (Al, Zn, Mn, Pb та ін.). Оксидна плівка, що утвориться шляхом хемосорбції,

охороняє ці метали від корозії. Прикладом хімічної адсорбції служить поглинання різноманітних газів або пар, а також різних речовин з розчинів хімічними поглиначами. Так, наприклад, натронне вапно, що уявляє собою суміш з гашеного вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

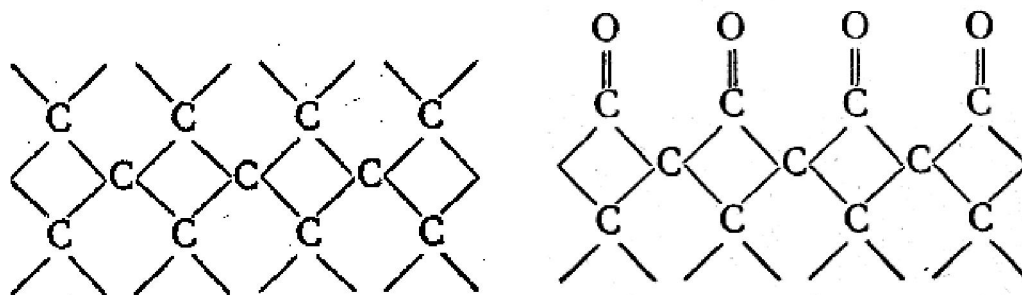


Рис. 12.12. Хемосорбція кисня на поверхні вугілля

їдкого натру NaOH і води, добре поглинає з повітря вуглекислий, сірчистий та інші газ.

Адсорбція на поверхні твердих адсорбентів – природних і штучних матеріалів з великою зовнішньою або внутрішньою поверхнею, спостерігається з газів, що граничать з нею, або розчинів. Непористі адсорбенти (порошкоподібні речовини) мають зовнішню поверхню. Для пористих адсорбентів (сілікагелі, алюмогелі, цеоліти, активні вугілля) характерна внутрішня поверхня. Найбільш важливими характеристиками твердих адсорбентів є величина питомої поверхні і характер розподілу пір по розмірах.

Адсорбція газу або розчиненої речовини на поверхні твердого тіла є процесом, що протікає мимовільно. Адсорбція газів твердими тілами протікає з великою швидкістю, тому адсорбційна рівновага встановлюється практично миттєво. У пористих адсорбентах адсорбція протікає повільно і з тим меншою швидкістю, чим тонше пори адсорбенту.

Кількість адсорбуючої речовини зростає в міру збільшення поверхні адсорбенту. Отже, для того, щоб досягти великого адсорбційного ефекту, необхідно мати можливо велику поверхню адсорбенту. Тому гарними адсорбентами можуть бути тільки такі матеріали, що володіють сильно розвитою поверхнею. До них відносяться або речовини, що мають сильно пористу, губчасту структуру, або речовини, що знаходяться в стані тонкого

здрібнювання. З застосовуваних на практиці адсорбентів перше місце належить різним видам спеціально виготовлених адсорбційних активованих вугіль.

Звичайне вугілля має порівняно невелику адсорбційну здатність, тому що його питома поверхня невелика і пори в значній мірі заповнені смолами. Активування вугілля полягає в термічній обробці його перегрітою парою при температурах 750-900 °С. При цьому органічні речовини частково випаровуються, а частково реагують з водяною парою, пори вугілля звільняються (рис. 12.13).

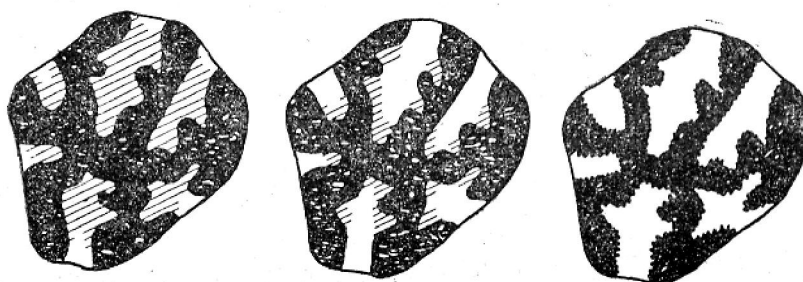


Рис. 12.13. Змінна структури вугілля при його активуванні

Питома поверхня вугілля коливається від 300 до 1000 м²/г. Уперше подібний метод обробки вугілля був запропонований винахідниками протигазу російськими хіміками Кумантом і Зелінським.

Крім активних вугіль, як адсорбенти застосовуються й інші сильно пористі або високодисперсні речовини, як, наприклад, гель кремнієвої кислоти (силікагель), глинозем, каолін, деякі алюмосилікати.

Останнім часом широке застосування серед адсорбентів одержали молекулярні сита або цеоліти. Їхні кристали побудовані з кремені- і алюмокисневих тетраедрів і містять пори з діаметром від 4 до 7,5 Å в залежності від типу цеоліту. Просторові решітки цеолітів здатні поглинати й утримувати досить малі молекули, у той час як великі молекули в ці решітки проникнути не можуть. На цьому і заснована молекулярно-ситова дія цеолітів, використовуваних для осушення, поділу сумішей пар і виділення розчиненої речовини з розчинів.

На поверхні твердого тіла за інших рівних умов краще сорбуються ті гази, що легше конденсуються в рідину. Неполлярні

адсорбенти, наприклад, графітизована сажа, краще адсорбують неполярні органічні сполуки. Адсорбція таких сполук тим більше, чим вище їхня молекулярна маса. Полярні адсорбати краще адсорбуються на поверхні іонних кристалів.

Величину адсорбції Γ прийнято виражати вагової кількістю адсорбенту (x) на одиницю поверхні (S) або маси (m) адсорбенту. У першому випадку величину адсорбції позначають через $\Gamma = \frac{x}{S}$.

Адсорбція характеризується трьома загальними ознаками:

1) Термодинамічною оборотністю, тобто динамічною рівновагою двох протилежних процесів адсорбції і десорбції:

адсорбція $\leftrightarrow$ десорбція;

2) Екзотермічністю процесу, тобто протіканням адсорбції з виділенням значної кількості тепла. Таким чином, з підвищенням температури адсорбція повинна зменшуватися.

3) Малою енергією активації (низьким енергетичним бар'єром), а, отже, великою швидкістю її протікання. Процес адсорбції в перші моменти часу йде дуже швидко, наприклад, у першу секунду може адсорбовуватися до 90 % усієї речовини.

Кількість газу або розчиненої речовини, адсорбоване визначеною кількістю даного адсорбенту, залежить, з одного боку, від природи газу або розчину, з іншого боку – від умов протікання процесу, у першу чергу від тиску газу або концентрації розчиненої речовини, і від температури. При інших однакових умовах вплив тиску або концентрації газу на адсорбовану кількість його може бути зображено кривими, названими ізотермами адсорбції. З підвищенням концентрації газу (або тиску) збільшується величина адсорбції, але тільки до визначеної межі. В області малих концентрацій адсорбована кількість газу прямо пропорційна його концентрації або тискові. При подальшому підвищенні концентрації величина адсорбції теж збільшується, але вже в меншому ступені, і далі крива, що виражає цю залежність, прагне до прямої, рівнобіжній осі абсцис. Це відповідає поступовому насиченню поверхні адсорбенту. Коли насичення досягнуте, подальше підвищення концентрації або тиску практично не впливає на кількість адсорбованого газу.

На практиці часто приходиться мати справу з адсорбцією твердим адсорбентом не одного якого-небудь газу або пари, а відразу декількох, тому вивчення адсорбції із суміші здобуває велике значення. Кожен газ при однакових зовнішніх умовах адсорбується із суміші в меншій кількості, чим у чистому вигляді, причому газ, який краще адсорбується в чистому вигляді, краще адсорбується і із суміші (правило витиснення). На цьому випадку адсорбції засноване застосування протигазу, коли через активоване вугілля повинна проходити не тільки отруйна речовина, але ще в більшій кількості кисень і азот повітря. На адсорбції із сумішей газів засноване й очищення повітря в ряді шкідливих виробництв, а також очищення вуглекислого газу, водню, аміаку і т.д. від газоподібних домішок, що виходять у процесі виробництва цих газів.

Молекулярна адсорбція з розчинів – це адсорбція з розчинів неелектролітів або слабких електролітів на твердих адсорбентах, коли речовина адсорбується у вигляді цілих молекул. Адсорбція розчинених речовин твердими адсорбентами є більш складним процесом, чим адсорбція газів твердими тілами, тому що вона ускладнена рядом факторів:

- 1) присутністю третього компонента – розчинника, молекули якого можуть конкурувати з молекулами адсорбата за місце на поверхні адсорбенту;
- 2) взаємодією між молекулами адсорбата і розчинника;
- 3) електростатичною взаємодією між поверхнею адсорбенту й іонами адсорбата, якщо він є електролітом.

Молекулярна адсорбція залежить від природи і концентрації адсорбата, температури, природи адсорбенту і розчинника, питомої поверхні адсорбенту. Для неї справедливо *правило Ребіндера*: на полярних адсорбентах краще сорбуються полярні адсорбати з малополярних розчинників; на неполярних адсорбентах – неполярні адсорбати з полярних розчинників.

Швидкість адсорбції з розчинів залежить від швидкості дифузії розчинених молекул у порах адсорбенту. Тому встановлення адсорбційної рівноваги затягується, особливо у випадку дрібнопористих адсорбентів, наприклад, на вугіллях воно встановлюється іноді протягом декількох діб. Щоб прискорити

встановлення рівноваги, на практиці прибігають до енергійного перемішування і струшування.

Іонна адсорбція – це адсорбція сильних електролітів з водних розчинів на твердих адсорбентах. Іонна адсорбція характеризується вибірковістю й обмінним характером. Вирішальну роль в адсорбції іонів грає їхня валентність: чим вище валентність іона (особливо катіона), тим більше його адсорбуємість. З підвищенням температури адсорбція іонів часто зростає.

У розчинах сильних електролітів розчинена речовина знаходиться в цілком іонізованому стані, тому їхня адсорбція володіє рядом характерних рис. Іони адсорбуються лише на полярних і практично не адсорбуються на неполярних адсорбентах.

Розрізняють три види адсорбції сильних електролітів: еквівалентну, вибірккову і обмінну.

Еквівалентна адсорбція зустрічається рідко і характеризується тим, що катіони і аніони адсорбуються на поверхні адсорбенту в еквівалентних кількостях.

Вибіркова адсорбція підкоряється правилу, встановленому американським фізико-хіміком К. Фаянсом: на поверхні даного адсорбенту переважно адсорбуються ті іони, що можуть добудовувати кристалічні решітки цього адсорбенту. Тому, наприклад, на колоїдних частках бромистого срібла будуть переважно адсорбуватися або іони Ag^+ , або іони Br^- .

Іонообмінна адсорбція – це процес, у якому адсорбент і розчин обмінюються між собою в еквівалентних кількостях однойменно зарядженими іонами.

Іоніти (іонообмінники) – це сорбенти, здатні до обміну іонів. Іоніти являють собою тверді елементи з нерозчинним полівалентним іоном R і іонами протилежного знака, що обмінюються. Іоніти можуть мати кислотний, основний або амфотерний характер. Речовини кислотного типу, що обмінюються з розчином катіонами, називаються *катіоніти*. Активними групами в катіонітах є $-\text{COO}$; $-\text{OH}$; $-\text{HSO}_3$. Катіоніт з водневою функцією записується H_2R , з натрієвою функцією $-\text{Na}_2\text{R}$. Властивостями кислих сорбентів володіють алюмосилікати (цеоліти, пермутити), силікагель, целюлоза і багато інших речовин.

Основні іоніти – *аніоніти* $R(OH)_2$ – віддають у розчин аніони, на місце яких стають аніони з розчину. Аніоніти містять активні групи $-NH_2$; $=NH$; $\equiv N$; обмінними іонами служать OH^- , що утворюються на поверхні смоли при її гідратації. До основних сорбентів відносяться, наприклад, гідроксиди алюмінію, заліза.

Амфотерні іоніти містять і катіонні, і аніонні обмінювані групи. Ці іоніти можуть одночасно сорбувати катіони й аніони. Амфотерні іоніти – це синтетичні речовини, що містять полімерний вуглеводневий радикал.

Іонообмінні смоли – це високомолекулярні нерозчинні сполуки, здатні набухати у водних розчинах, поглинаючи значну кількість води, і вивільняти іони в процесі електролітичної дисоціації. Іони, що вивільнилися, заміщаються на інші присутні в розчині іони, що мають більшу спорідненість до іонообміннику. Процес іонного обміну оборотний, і напрямок його залежить від концентрацій обмінюваних іонів.

Для характеристики іонітів важливо знати поглинаючу здатність іоніту, що характеризують обмінною ємністю. *Обмінна ємність* – це кількість іонів (моль), поглинених 1 г сухого іоніту з розчину в рівноважних умовах.

Більшість іонітів – тверді сполуки; багато хто з них після набрякання утворюють м'які гелі. Існують і рідкі іоніти – низькомолекулярні сполуки, що містять у молекулах іонну групу і великий гідрофобний радикал. Ці іоніти розчинні в неполярних рідинах і використовуються для проведення екстракцій.

12.6 Змочування

Явище змочування впливає на хід багатьох процесів у природі і техніці, тому що служить початковою стадією взаємодії рідин із твердими тілами. По числу фаз, що беруть участь у процесі, розрізняють два типи змочування:

1) *Імерсійне змочування*, що має місце при повному зануренні твердого тіла в рідину; у такому випадку в змочуванні беруть участь дві фази: рідина і тверде тіло;

2) *Контактне змочування*, протікає за участю трьох фаз: твердої, рідкої, газоподібної. Наприклад, крапля рідини на твердій поверхні.

Кількісною мірою процесу змочування може служити кут, утворений краплею і твердою поверхнею. Цей кут зветься *крайовий кут змочування* θ . Значення θ можуть мінятися в межах від 0 до 180° . Величину кута змочування відраховують між твердою поверхнею і дотичної, проведеної до поверхні краплі в точці дотику твердої, рідкої і газоподібної фаз (рис. 12.14):

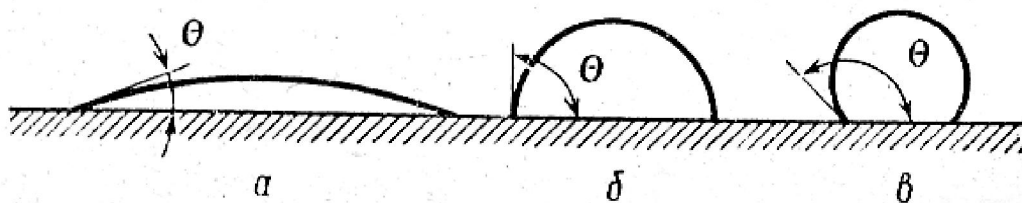


Рис. 12.14. Приклади неповного змочування: а – $\theta < 90^\circ$; б – $\theta = 90^\circ$;
в – $\theta > 90^\circ$

Очевидно, що повної змочуваності повинні відповідати умови $\theta = 0^\circ$, повної незмочуваності $\theta = 180^\circ$. При повному змочуванні повинне спостерігатися розтікання рідини до моношару. Повного незмочування ніколи не спостерігається, тому що завжди мають сили взаємодії, хоча б і дуже малі, між рідиною і твердою поверхнею. Звичайно вважають, що при $\theta < 90^\circ$ відбувається змочування, при $\theta > 90^\circ$ – незмочування. Повне змочування має місце, наприклад, при взаємодії води з кварцем (в атмосфері повітря $\theta = 0^\circ$); вода змочує графіт ($\theta = 55-60^\circ$), тальк ($\theta = 69^\circ$), сірку ($\theta = 78^\circ$) і погано змочує парафін ($\theta = 106^\circ$).

Загальна закономірність у процесах змочування виявляється в тому, що чим вище полярність рідини, тим слабкіше її змочувальні властивості: високополярна ртуть змочує тільки деякі метали, вода змочує поверхні багатьох полярних речовин, органічні рідини (спирти, бензол, гексан) змочують практично будь-яку поверхню. Рідину, що краще змочує тверду поверхню, називають вибірково змочувальною. При вибірково змочуванні $0^\circ < \theta < 90^\circ$. Тверді поверхні, що вибірково змочуються водою, називають

гідрофільними. Для гідрофобної поверхні $90^\circ < \theta < 180^\circ$. Така поверхня погано змочується водою, але добре неполярними рідинами. Таким чином, загальним правилом є положення, що з двох рідин краще змочує тверду поверхню та, у якій різниця полярностей із твердим тілом найменша, а енергія взаємодії найбільша.

Речовинами з гідрофільною поверхнею є силікати (скло), гіпс, оксиди і гідроксиди металів. Цікаво, що чим більше твердість мінералу, тим більше його змочуваність. Так, алмаз, кварц, корунд володіють дуже високої гідрофільністю. Прикладами речовин з гідрофобною поверхнею є усі вуглеводні, сульфіді важких металів, графіт, тальк, сірка.

Інверсія змочування полягає в якісній її зміні за рахунок адсорбції ПАР на твердій поверхні. Шляхом додавання ПАР вдається гідрофілізувати гідрофобні поверхні і викликати їхнє змочування водою й іншими полярними рідинами, або додавати гідрофобні властивості спочатку гідрофільної поверхні. Механізм інверсії змочування зв'язаний з визначеною орієнтацією молекул ПАР в адсорбційному шарі. Якщо тверда поверхня спочатку гідрофільна, то адсорбовані молекули взаємодіють своїми полярними групами з поверхнею, а неполярними ланцюгами звертаються назовні, унаслідок чого тверда поверхня стає гідрофобною. У протилежному випадку, коли тверда поверхня гідрофобна, адсорбовані на ній молекули ПАР звертаються до твердого матеріалу своїми вуглеводними ланцюгами, а полярними групами – назовні. Поверхня стає гідрофільною. Так, наприклад, поверхня алюмінієвої пластинки, покрита окісною плівкою Al_2O_3 , гідрофільна, крайовий кут змочування дорівнює 40° . Якщо обробити таку пластинку розчином якої-небудь жирної кислоти, то вона стає гідрофобною. Молекули кислоти, адсорбуючись на поверхні пластинки, утворюють орієнтований шар, у якому полярні групи молекул звернені до поверхні пластинки, а вуглеводні ланцюги – у повітря.

Змочування має велике практичне значення. На явищах адсорбції і змочування заснований процес флотації – відділення коштовних мінеральних речовин від «порожньої» породи. Виготовлення непромокальних тканин засновано на процесі

гідрофобізації їхніми поверхнево-активними речовинами. Миюча дія ПАР пов'язана з поліпшенням змочування забруднених поверхонь і тканин за рахунок адсорбції ПАР і зниження σ розчину. У текстильній технології змочування відіграє велику роль при фарбуванні, просоченні. У дорожнім будівництві застосовують ПАР для підвищення гідрофобності дорожніх покриттів.

Що стосується ґрунтів, то в залежності від їхнього складу вони можуть бути гідрофільними і гідрофобними. Теплота змочування ґрунтів відіграє визначену роль у їхньому тепловому режимі.

12.7 Когезія й адгезія

Явища змочування і розтікання тісно зв'язані з дією сил когезії й адгезії. *Когезія* – це зчеплення однорідних молекул, атомів або іонів, що включає усі види міжмолекулярного і міжатомного притягання усередині однієї фази. Когезія визначає існування речовин у конденсованому (твердому і рідкому) стані. Такі стани характеризуються високою когезією. Газоподібні речовини мають малу когезію.

Адгезія (прилипання) – це молекулярне притягання між поверхнями двох дотичних різнорідних твердих або рідких фаз. Адгезія є причиною склеювання двох різних речовин за рахунок дії фізичних або хімічних міжмолекулярних сил.

Кількісно когезію й адгезію характеризують величиною роботи когезії W_c і роботи адгезії W_a . Робота когезії дорівнює енергії, яку потрібно затратити на розрив сил зчеплення між молекулами даної фази. Чисельно робота когезії (Дж/м²) дорівнює подвоєному значенню поверхневого натягу:

$$W_c = 2 \cdot \sigma. \quad (12.3)$$

Робота адгезії виражається рівнянням Дюпре:

$$W_a = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}. \quad (12.4)$$

З рівняння очевидно, що робота адгезії тим більше, чим більше поверхневий натяг кожної з фаз на границі з повітрям (σ_A і σ_B) і чим менше поверхневий натяг на границі розділу між фазами А і В (σ_{AB}). Адгезія може спостерігатися між двома рідинами, двома

твердими тілами, між рідиною і твердим тілом. На явищі адгезії заснована дія клеїв. Адгезія відіграє важливу роль при нанесенні гальванічних і лакофарбових покриттів на тверді поверхні.

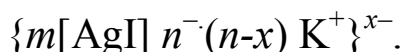
12.8 Електричні властивості дисперсних систем. Електрокінетичні явища

Ліофобні золі мають неорганічне походження. До них відносять золі металів, солей і т.д. Розглянемо будівлю міцели – складової ліофобного золя AgI при його утворенні по реакції обміну:



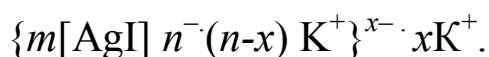
Одержання малорозчинної речовини є однією з необхідних умов утворення золів. Молекули малорозчинної речовини AgI з'єднуються разом, щоб утворити агрегати молекул $m[\text{AgI}]$. Завдяки значному розмірові цих часток на поверхні розділу фаз створюються умови, необхідні для явищ адсорбції. Особливо енергійно з навколишнього розчину адсорбуються іони, що входять до складу малорозчинної речовини (Γ), здатні добудовувати кристал, і що знаходяться в надлишку. Утвориться ядро, що має заряд n^- : $m[\text{AgI}]n^-$. Поява зарядів заважає об'єднанню ядер у більш великі агрегати, що могли б випасти в осад. Це визначає стійкість золю.

Іони Γ називаються потенціаловизначаючими. Негативно заряджене ядро притягає противіони K^+ з розчину. Ядро, разом з частиною міцно зв'язаних з ним противіонів, є колоїдною часткою (гранулою), обмеженою границею ковзання:



Колоїдна частка має заряд, у даному випадку негативний (x^-), тому що тепловий рух молекул перешкоджає повної компенсації зарядів іонів Γ іонами K^+ . Шар іонів на агрегаті називається адсорбційним шаром.

Цілком міцела має наступну формулу:



Міцела в цілому електронейтральна. Структура внутрішніх шарів мицели представлена на рис. 12.15. Шар іонів калію, що знаходиться за межею ковзання, називається дифузійним шаром. Разом з адсорбційним шаром він складає подвійний електричний шар (рис. 12.16).

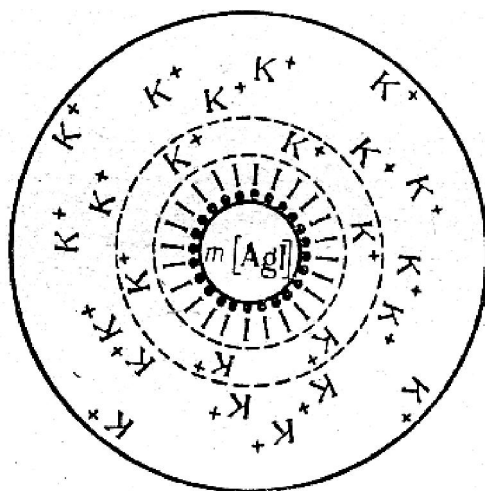


Рис. 12.15. Схема будови міцели золю йодиду срібла в розчині KI

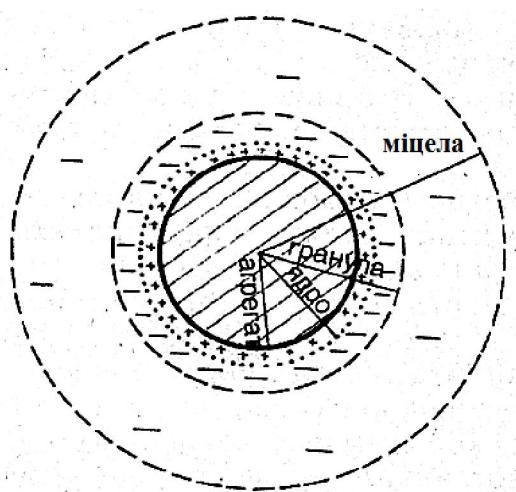
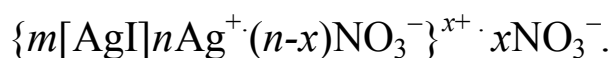


Рис. 12.16. Будова внутрішніх шарів міцели

Дифузійна частина подвійного електричного шару найбільш мінлива. Противоіони обмінюються на інші іони того ж знака. Підвищення концентрації розчину приводить до «витиснення» противоіонів з дифузійної в адсорбційну частину подвійного шару.

Товщина подвійного шару і потенціал на границі ковзання (ζ – потенціал) зменшуються.

Якщо при утворенні йодистого срібла взяти надлишок AgNO_3 , то колоїдна частка, завдяки адсорбції катіонів Ag^+ на поверхні ядра, одержить позитивний заряд і формула міцели має вигляд:



Відносно будови міцели ліофобних золів можна зробити наступні висновки:

1. З розчинів на поверхні колоїдних часток адсорбуються іони, близькі по своїй природі до складу ядра (правило С. М. Ліпатова).

2. Противоіони, зв'язані в адсорбційному шарі, зменшують заряд ядра, створюваний потенціалвизначаючими іонами, однак повної нейтралізації не відбувається.

3. Знак заряду колоїдної частки визначається знаком потенціалвизначаючих іонів, тому що вони знаходяться в адсорбційному шарі в надлишковій кількості ($n > n-x$).

4. Противоіони дифузійного шару нейтралізують надлишковий заряд гранули: міцела в цілому електронейтральна.

Електрокінетичні явища зв'язані з наявністю зарядів у колоїдних часток та їх переносом в електричному полі. Електрокінетичні явища в колоїдних системах були відкриті професором Московського університету Ф. Ф. Рейссом (1807 р.), до них відносяться електрофорез і електроосмос.

Електрофорез – це рух заряджених дисперсних часток в електричному полі до протилежно зарядженого електрода. Рейсс провів наступний дослід. У шматок вологої глини він занурив дві скляні трубки, наповнені водою, і опустив у неї металеві електроди. Пропускаючи через такий прилад постійний електричний струм, Рейсс знайшов, що частки глини, відриваючись від поверхні, рухалися до позитивного полюса (аноду). Отже, глинисті частки були заряджені негативно. Колоїдна частка переноситься до протилежно зарядженого електрода тільки з частиною противоіонів, відриваючись від інших по границі ковзання (рис. 12.17).

Електроосмос – це явище руху рідини через пористі тверді тіла під дією електричного струму. Дослід Рейсса полягав у тім, що постійний електричний струм пропускався через прилад, що

складається з *U*-образної наповненої водою трубки, середня частина якої була заповнена дрібним кварцовим піском. Він утворював як

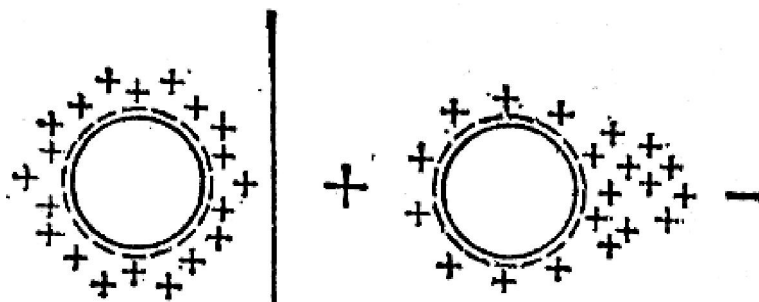


Рис. 12.17. Рух колоїдної частки в електричному полі

би діафрагму з капілярами. Рейсс помітив, що вода в коліні з негативним електродом піднялася, а в коліні з позитивним електродом – опустилася (рис. 12.18). Поясненням електроосмосу

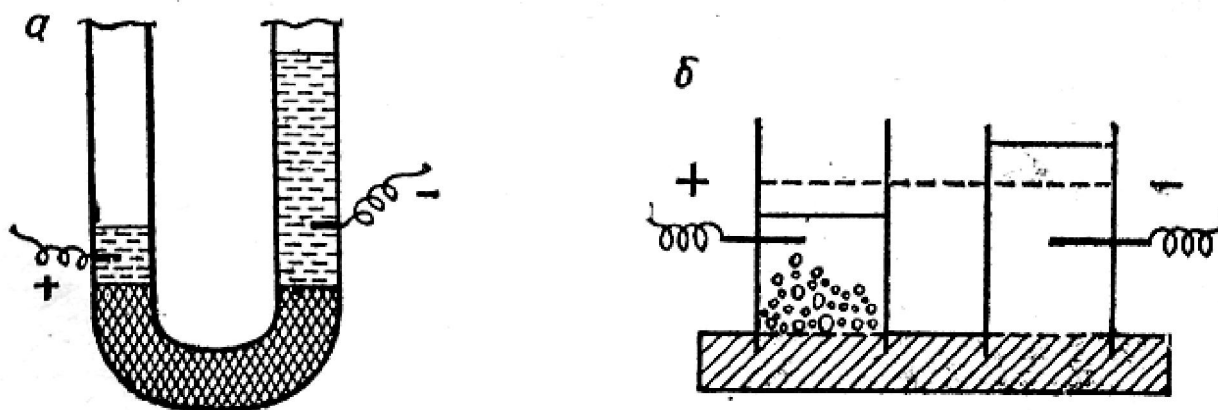


Рис. 12.18. Схеми проведення: а – електроосмосу; б – електрофорезу за Ф.Ф. Рейссом

може служити виборча адсорбція якого-небудь виду іонів на поверхні капілярів, у результаті чого утворюється подвійний електричний шар. Наприклад, потенціалвизначаючими іонами є аніони, у цьому випадку при накладенні електричного поля катіони будуть переміщатися до негативного полюса, захоплюючи за собою воду гідратних оболонок. Ми спостерігаємо підняття рівня води в коліні з негативним електродом.

12.9 Агрегативна і кінетична стійкість колоїдних систем

Істотною відмінною ознакою колоїдно-дисперсних систем від молекулярно-дисперсних є їх відносно мала стійкість (стабільність), тобто обмеженість часу їхнього існування в незмінному виді. Колоїдні розчини мають визначений ступінь стійкості, що залежить від ступеня дисперсності, наявності в колоїдних часток однойменних зарядів, розмірів сольватних оболонок і присутності стабілізатора.

Агрегативна стійкість – здатність дисперсної системи зберігати визначений ступінь дисперсності. Стан речовини на границі розділу фаз характеризується поверхневою енергією, рівної $\sigma \cdot S$, де σ – поверхневий натяг; S – площа поверхні розділу фаз. Усі мимовільні процеси протікають у напрямку зменшення енергії: $\sigma \cdot S \rightarrow \min$. Якщо $\sigma = \text{const}$, то мимовільно йдуть процеси зі зменшенням S , тобто йде укрупнення часток. Агрегативна стійкість тим більше, чим більше розміри часток.

Дисперсні системи термодинамічно хитливі: відбувається поступове руйнування них. Злиття крапель у туманах – йде дощ. Емульсії розшаровуються на дві фази. Тому важливою характеристикою дисперсної системи є її вік.

Кінетична стійкість – здатність часток фази знаходитися в зваженому стані. Кінетична стійкість системи пояснюється тепловим (броуновським) рухом часток. Молекули дисперсійного середовища вдаряють по частках дисперсної фази. Ці удари тим сильніше, чим менше маса часток, менше в'язкість середовища, вище температура. Чим ближче значення щільностей дисперсної фази і дисперсійного середовища, тим стійкіше система. Звідси найбільш стійкі літозолі, а самі хитливі – аерозолі.

Вище ми відзначали, що стійкість колоїдних систем залежить від наявності у часток однойменних зарядів і від розмірів сольватних оболонок. Щоб розібрати дію цих факторів зупинимось на внутрішній структурі колоїдних часток. Існують два основних типи внутрішньої структури первинних часток колоїдів, які відповідають типам золів: *ліофобні і ліофільні золі*. До ліофобних відносять золі металів, солей, і т.д. Будову їх міцел ми вже розглядали. До ліофільного відносять розчини високомолекулярних

сполук (ВМС), желатини, білка. У випадку водного дисперсійного середовища золі називаються гідрофобними і гідрофільними.

Для ліофобних колоїдів основною є *електрична стабілізація* дисперсних часток. Між колоїдними частками відбувається електростатичне відштовхування. Чим більше електрокінетичний потенціал ζ , тим більше агрегативна стійкість колоїдів. Для випадку, представленого на рис. 12.19, іонним стабілізатором є аніони.

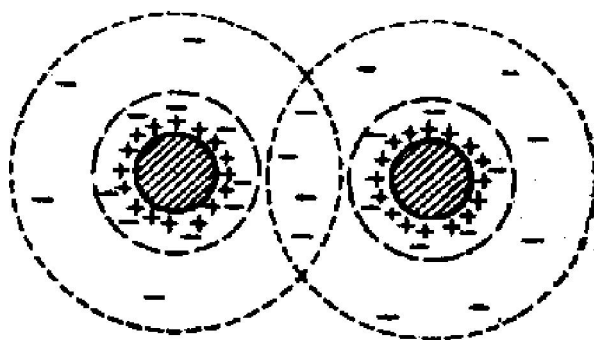


Рис. 12.19. Електрична стабілізація ліофобних золів

Для ліофільних золів величезну роль грає *молекулярно-адсорбційна стабілізація*. Вона може забезпечуватися сольватної оболонкою (тобто оболонкою з молекул дисперсійного середовища), або в результаті утворення адсорбційних шарів ПАР або ВМС. Адсорбційні шари ПАР мають пружність, механічну міцність, запобігають злипанню дисперсних часток (рис. 12.20).

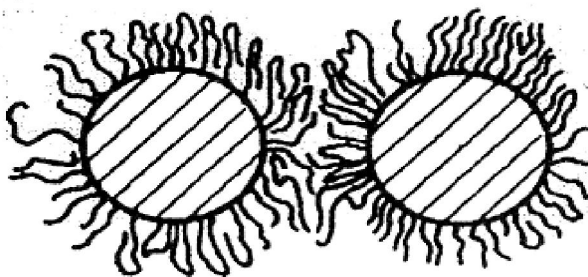


Рис. 12.20. Молекулярно-адсорбційна стабілізація ліофільних золів

Цей механізм стабілізації відіграє важливу роль при одержанні гранично стійких висококонцентрованих пін, емульсій, колоїдів і

суспензій. Для стабілізації у воді використовують мила лужних металів, білки, крохмаль; у неводних середовищах – мила лужноземельних металів, смоли, каучуки. Такі речовини називають захисними колоїдами, це молекулярні стабілізатори.

12.10 Коагуляція і стабілізація колоїдних систем

Коагуляція – це процес укрупнення (агрегування) колоїдних часток за рахунок їхнього злипання під впливом молекулярних сил притягання. Термін «коагуляція» утворився від латинського «coagulatio» – згортання. Проявом коагуляції є поділ золів на дисперсійне середовище та осад дисперсної фази – *коагулянт*.

Процес осадження укрупнених часток твердої фази називається седиментацією (від лат. «sedimentation» – осадження).

Коагуляція завжди зв'язана зі зменшенням ступеня дисперсності. Ступінь коагуляції може бути різний. Розрізняють дві стадії коагуляції: сховану і явну. Перша стадія, з якої починається коагуляція – це агрегація часток, тобто зменшення ступеня дисперсності. Ця стадія називається схованою коагуляцією. Друга стадія – явна коагуляція – настає в результаті подальшої агрегації часток, що завершується за визначений час випаданням частини або всієї колоїдної речовини в осад. Такий осад називається коагулянт.

Коагуляція ліофобних золів проводиться при додаванні незначних добавок електролітів, що веде до утворення осаду дисперсної фази цих золів. Цей вид коагуляції має наступні закономірності:

1. Всі електроліти, узяті у визначеній концентрації, здатні викликати коагуляцію.
2. Частиною електроліту, що коагулює, є тільки той його іон, що несе заряд, протилежний за знаком зарядові колоїдної частки.
3. Коагуляція починається при досягненні деякої мінімальної концентрації електроліту. Найменша концентрація електроліту, що викликає коагуляцію за визначений проміжок часу і виражена в ммоль/ мг-еквл, зветься порогом коагуляції золю даним електролітом. Величина, зворотна порогові коагуляції, називається здатністю електроліту, що коагулює.

4. *Поріг коагуляції* даного електроліту залежить насамперед від величини заряду іона, що коагулює. Величина порога коагуляції тим менше, чим вище заряд іона, що коагулює. Іншими словами, іони вищого ступеня окиснення викликають явну коагуляцію в набагато менших концентраціях, чим іони нижчого ступеня окиснення. Для деяких систем відношення здатності катіонів, що коагулює, різної валентності виявилось рівним $Me^+ : Me^{2+} : Me^{3+} = 1 : 20 : 350$.

Механізм дії електролітів, що коагулює, досить складний і цілком ще не з'ясований. При електролітній коагуляції іони-коагулятори, завдяки своїй великій адсорбованості, проникають в адсорбційний шар частки (за площину ковзання), що спричиняє нейтралізацію потенціалвизначаючих іонів, що мають знак заряду, протилежний знакові заряду іонів-коагуляторів. Одночасно під дією електростатичних міжіонних сил іонів електроліту-коагулятора відбувається стиск дифузійного шару частки. Усе це разом узятє приводить до зниження стійкості золю.

Коагуляцію ліофобного золя можна викликати додаванням до нього іншого золю протилежного знака. У цьому випадку коагуляцію називають взаємною, тому що коагулюють обидва золі. Для повної взаємної коагуляції потрібно дотримуватися визначеного співвідношення в кількостях реагуючих розчинів. Повна взаємна коагуляція позитивно і негативно заряджених золів відбувається тільки в тому випадку, коли вони узяті в еквівалентних кількостях.

Коагуляція під дією електроліту має місце в природі, наприклад, у ґрунтах, у різних виробничих і біологічних процесах.

Взаємна коагуляція колоїдів має місце в процесах утворення деяких мінералів глини. Так, наприклад, негативно заряджені золі кремнезему (кремнієвих кислот) взаємодіють з позитивно зарядженими золями глинозему (точніше, алюмінію гідроксиду). При цьому в результаті взаємної коагуляції утвориться змішаний осад гелів кремнезему і глинозему звичайно з домішкою колоїдного феруму гідроксиду(III) . Виділяючись спочатку в аморфному стані, такі утворення можуть поступово переходити в кристалічний стан, і їх частки мають здатність поступово укрупнюватися. Наприклад,

так може відбуватися утворення відкладень каоліну. Такого роду процеси взаємної коагуляції відбуваються у ґрунтах.

Коагуляція ліофільних золі має назву «висолювання». Ліофільні золі більш стійкі, чим ліофобні. Для позбавлення їхніх часток стійкої сольватної оболонки додають велику кількість електроліту у виді твердої солі. Цей процес називається висолюванням. Причому, чим сильніше іон зв'язує розчинник (сольовується), тим сильніше його висолююча дія. Висолювання часто сполучається з охолодженням і введенням іншого розчинника, наприклад, спирту. Ліофільні золі оборотні, після коагуляції їх можна перевести назад у золь.

12.11 Гелі і структуровані системи

Більшість розчинів високомолекулярних сполук як, наприклад, агар-агар і желатин, а також багато колоїдних систем (золі феруму гідроксиду й ін.) у відомих умовах можуть утрачати текучість і переходити в особливий твердий стан без видимого поділу на фази. Цей процес називається драглінням або желатинуванням, а продукти, що утворюються при цьому – драглями і гелями. Вище говорилося про оборотність ліофільних золів. При їхній коагуляції частки дисперсної фази утримують значну частину дисперсійного середовища, наприклад, води. *Гелі – це драгліподібні продукти коагуляції ліофільних золів.*

Гелі відносяться до зв'язнодисперсних систем, на відміну від золів, розведених емульсій і суспензій, що представляють вільнодисперсні текучі системи. Гелі і студні є твердоподібними нетекучими структурованими системами, що утворилися в результаті дії молекулярних сил зчеплення між колоїдними частками або макромолекулами високомолекулярних сполук (рис. 12.21). Гелі мають структуру у вигляді каркаса або сітки, що обмежує їхню текучість. Вони зберігають форму. У результаті утвориться пухка сітка, або каркас, що охоплює весь об'єм розчину. Дисперсійне середовище захоплюється сіткою як губкою, завдяки чому система втрачає текучість і переходить у твердоподібний стан. Отже, драгління обумовлюється не злиттям сольватних оболонок

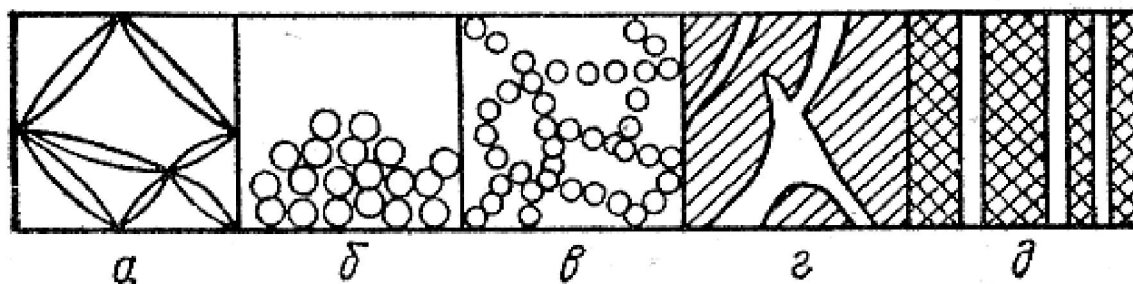


Рис. 12.21 Зв'язнодисперсні (а-в) і капілярнодисперсні (г, д) системи:
а — гель; б — коагулянт зі щільним упакованням; в — коагулянт з «арочною»
структурою

колоїдних часток, а утворенням досить міцної внутрішньої сітчастої структури.

Перехід золів в драглі супроводжується досить різкою зміною механічних властивостей системи: повною втратою текучості і придбанням нових твердоподібних механічних властивостей: деякої твердості, пружності і механічній міцності. Зовнішньою ознакою цього моменту переходу служить утрата розчином плинності — маса не виливається з перекинутої судини.

По своїх властивостях гелі поділяються на крихкі й еластичні.

Крихкі гелі при виділенні з них води зберігають форму і можуть знову поглинати будь-яку рідину. До них відносяться адсорбенти: силікагель, алюмогель.

Еластичні гелі утворюються завдяки взаємодії молекулярних сил зчеплення макромолекул органічних полімерів, наприклад, каучуку, желатину, полівінілацетату та ін. Еластичні драглі, поглинаючи або втрачаючи розчинник, порівняно легко змінюють свій об'єм і при висушуванні зберігають еластичність. Поглинання рідини еластичним гелем супроводжується сильним збільшенням об'єму. Це явище називається набряканням.

Гелеутворення в колоїдних системах і драгліутворення в розчинах органічних полімерів залежать від ряду факторів, з яких найбільш істотними є розміри і форма часток або макромолекул, концентрація, температура, час і присутність електролітів.

Форма часток відіграє велику роль у процесах драглі- і гелеутворення. Експериментально встановлено, що особливо добре желатинуються золі і розчини, утворені палочкоподібними, голчастими і листочкоподібними частками. Витягнута форма часток

підвищує імовірність утворення гелю при малих концентраціях дисперсної фази (рис. 12.21 а).

На драглі- і гелеутворення істотний вплив робить концентрація. Драгління можливо лише при такій концентрації часток, що достатня для виникнення структури. Більш концентровані золі і розчини полімерів легше переходять у гелі і драглії, чим розведені. Наприклад, 2 % розчин желатину легко перетворюється при кімнатній температурі в драглі, тоді як 0,5-1 % розчини утворюють слабкі, що важко зберігають форму драглі, а ще більш розведені зовсім не желатинуються. З підвищенням концентрації системи зменшується відстань між частками і макромолекулами, завдяки чому збільшується число зіткнень часток і полегшується утворення структур.

Температура також сильно впливає на процес драгління. З підвищенням температури збільшується швидкість теплового руху макромолекул або колоїдних часток і зв'язки між ними послабляються, унаслідок чого швидкість драгління значно знижується; навпаки, зниження температури сприяє драглінню.

Процес драгління навіть у досить концентрованих системах не відбувається миттєво, а вимагає визначеного часу. Це поступове структуроутворення зветься дозрівання.

Прикладами зв'язнодисперсних систем, крім гелів, є порошки, концентровані емульсії і суспензії (пасти), піни. Ґрунт, що утворився в результаті контакту й ущільнення дисперсних часток ґрунтових мінералів і гумусових (органічних) речовин, також являє собою зв'язнодисперсну систему. Суцільну масу речовини можуть пронизувати пори і капіляри, що утворюють капілярнодисперсні системи (рис. 12.21 г, д). До них відносяться, наприклад, деревина, різноманітні мембрани, діафрагми, шкіра, папір, картон, тканини.

Структуровані системи є двох типів: коагуляційні і конденсаційні (рис. 12.22). Розходження складається в неоднаковій природі контакту між частками дисперсної фази. У коагуляційних структурах цей контакт здійснюється через шар дисперсійного середовища (рис. 12.22 а), через крапкові контакти (рис. 12.22 в), або при участі макромолекул (рис. 12.22 б).

Конденсаційні структури виникають у результаті зварювання, склеювання, зрощення часток дисперсної фази. Конденсаційні

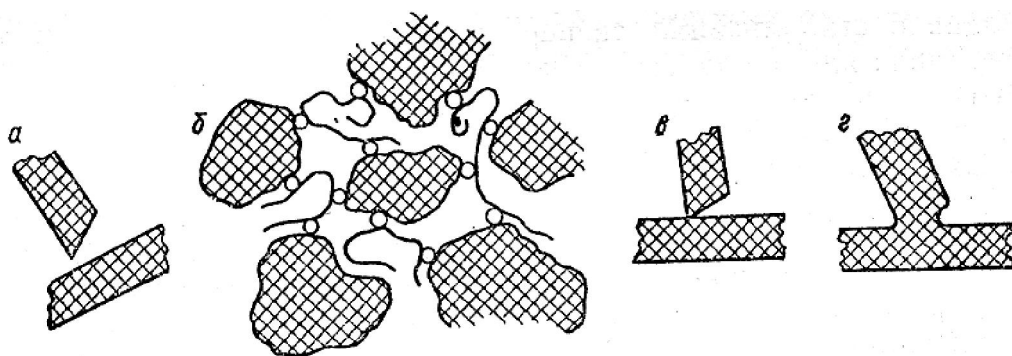


Рис. 12.22. Види контактів в структурованих системах: а, б — коагуляційні зі сольватними оболонками (а) і високомолекулярними шарами (б); в — точкові; г — фазові контакти

структури поділяються на структури спікання, кристалізаційні структури твердіння. Структури спікання виникають при термічній обробці. Це вище згадані крихкі гелі.

Кристалізаційні структури твердіння виникають при конденсації дисперсної фази з пересичених розчинів або розплавів. При утворенні і рості зародків нової фази з концентрованих розчинів може виникнути безперервний сітчастий каркас шляхом зрощення і переплетення зростаючих часток (рис. 12.22 г).

Кристалізаційні структури утворюються в процесі гідратаційного твердіння мінеральних в'язучих матеріалів (цементів, гіпсу, вапна). Бетонна суміш складається з води, цементу і заповнювачів: піску, гравію, щебеню. Зерна цементу: алюмінати і силікати Са, поступово розчиняються і з пересиченого розчину виділяються менш розчинні кристали гідратів. Твердіння бетону складається в зрощенні і переплетенні цих кристалів, що зв'язують гравій і щебінь у моноліт.

Тиксотропія являє собою оборотний перехід гель — золь, що протікає при механічному впливі. Багато гелів і драглів під впливом перемішування або при енергійному струшуванні здатні розріджуватися і переходити в золі або розчини полімерів, що при збереженні в спокої знову драглиють. Якщо отримані гелі або драглі знову перемішати, то вони знову розріджуються. Такі перетворення можуть бути повторені послідовно багато разів. Повторне руйнування драглю і гелю без зміни температури називається тиксотропією (від греч. «тиксис» — струшування і «тропос» — змінюватися). Отже, тиксотропія є оборотний ізотермічний процес:

Пластинчаста або витягнута форма часток і високий ступінь дисперсності сприяють придбанню системою тиксотропних властивостей. Тиксотропія властива тим гелям, у яких сили, що зв'язують частки, більш слабкі, чим сили хімічного зв'язку. При тиксотропних перетвореннях частки дисперсної фази не укрупнюються, тобто ступінь дисперсності не змінюється. Явище тиксотропії пояснюється розривом контактів, що утворюють структуру гелю, з наступним оборотним їхнім відновленням у процесі броуновського руху часток. Періодом тиксотропії називається інтервал часу, протягом якого гель відновлює свою структуру. Фізичний зміст тиксотропного періоду близький до періоду повільної коагуляції і визначається швидкістю дифузії, а також висотою енергетичного бар'єра. Значення тиксотропного періоду для реальних систем можуть складати як частки секунди, так і десятки годин. Строгої кількісної теорії тиксотропії дотепер не існує, незважаючи на величезне практичне значення цього явища.

При збереженні гелів і драглів у системах відбуваються зміни, які зв'язані з агрегацією часток, підвищенням твердості й еластичності і т.д. Зміна властивостей гелів у процесі їхнього збереження називається старінням системи. *Синерезис* (відмокання) – це мимовільний поділ гелю або драглю на дві фази: рідину і гель при старінні гелів і драглів. Синерезис виявляється в тім, що при збереженні гелів і драглів на їхній поверхні з'являються крапельки рідини, що поступово збільшуються і зливаються в суцільну масу. При цьому сам гель або драгель стискується і стає менш прозорим. Зменшуючись в об'ємі в процесі синерезису, гелі і драглі зберігають форму тієї судини, куди були налиті у виді рідини до драгління.

Великий вплив на синерезис робить температура і домішки, зокрема електроліти. Підвищення температури прискорює синерезис. Електроліти й інші речовини, що знижують розчинність речовини дисперсної фази, також сприяють синерезисові.

Механізм синерезису полягає у подальшому процесі структурування системи. Під дією сил взаємного притягання колоїдні частки продовжують зближатися й ущільнюватися, завдяки чому сітчаста структура згодом стискується усе більш і більш і

вичавлює дисперсійне середовище, укладене усередині сітки. Тому об'єм гелю при синерезисі зменшується.

12.12 Мікрогетерогенні системи

Мікрогетерогенні системи – це дисперсні системи, частки дисперсної фази яких видні в звичайні оптичні мікроскопи (розмір часток не менш 1 мкм). До мікрогетерогенних систем відносяться порошки, суспензії, емульсії, піни. Мікрогетерогенні системи є седиментаційно нестійкими: їхні частки осідають. Для того щоб мікрогетерогенна система придбала агрегативну стійкість, необхідно ввести в неї поверхнево-активну речовину, тобто стабілізатор.

Суспензії – це мікрогетерогенні системи, у яких частки твердої речовини зважені в рідкому дисперсійному середовищі, тобто суспензії являють собою зависі порошків у рідинах. Це грубодисперсні, седиментаційно нестійкі системи. Суспензії найчастіше одержують шляхом механічного диспергування нерозчинних твердих речовин у рідкому середовищі.

Для одержання агрегативно стійкої суспензії необхідні наступні умови: 1) великий ступінь дисперсності, щоб частки осідали досить повільно; 2) зв'язок часток з рідиною, тобто змочування поверхні речовини дисперсної фази даною рідиною, щоб затримати осідання і перешкоджати злипанню часток; 3) наявність стабілізатора.

Раніше вже відзначалося, що ліофільні і ліофобні частки розрізняються по їхній здатності змочуватися. Гідрофільними мінеральними порошками є Zn , Fe_2O_3 , $CaCO_3$, Al_2O_3 та ін., гідрофобними: сажа, каучук. Якщо частки суспензії є ліофільними стосовно дисперсійного середовища, тобто добре змочуються рідиною, то на них утворюється сольватна оболонка, що перешкоджає зчепленню часток і система здобуває агрегативну стійкість. Сольватна оболонка для розведених суспензій є стабілізатором. Якщо змочування недостатнє, то сольватна оболонка не утвориться, і частки легко мимовільно злипаються.

Іноді при коагуляції суспензій утворюються великі пластівці, що погано змочуються середовищем і спливають на поверхню. Таке явище називається флокуляцією.

Суспензії полярних мінеральних порошоків (наприклад, феруму оксиду або оксиду алюмінію) у воді стійкі, тоді як у неполярних рідких вуглеводнях (наприклад, у бензолі) вони агрегативно нестійкі, частки в них коагулюють і дуже швидко осідають. Для того, щоб зробити ці суспензії стійкими необхідно до бензолу додати поверхнево-активний стабілізатор. Молекули поверхнево-активної речовини адсорбуються своїми полярними групами $-\text{COOH}$ на полярній поверхні часток порошку, а неполярними вуглеводневими радикалами орієнтуються в дисперсійне середовище. Така поверхня добре змочується бензолом, і навколо часток Al_2O_3 утвориться сольватна оболонка.

Суспензії неполярних мінеральних порошоків, наприклад сажі, у бензолі стійкі, а у воді, навпаки, хитливі. Однак таку суспензію можна зробити стійкою шляхом додавання до води ПАР. У цьому випадку молекули стабілізатора будуть адсорбуватися неполярними вуглеводними радикалами на неполярній поверхні сажі; полярні ж групи орієнтуються в дисперсійне середовище, унаслідок чого і відбувається сольватація часток. Приклад подібної стабілізації суспензії приведений на рис. 12.23.

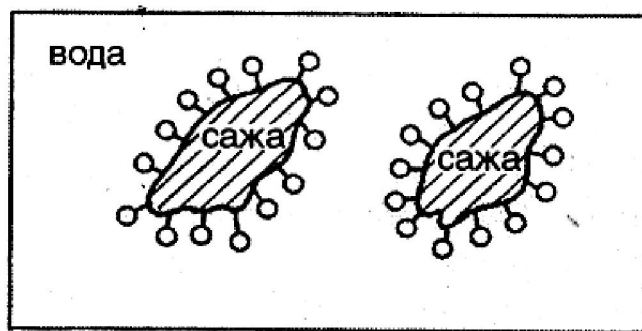


Рис. 12.23. Стабілізація суспензії сажі ПАР

Для суспензій характерні такі явища як *фільтрація* і *кольматація*. Фільтрація через пористі мембрани приводить до поділу суспензій на тверду і рідку фази. Кольматацією називають процес, призначений для зменшення водопроникності

гідротехнічних споруджень із ґрунтів: дамб, гребель, шляхом «вмивання» у них високодисперсних глин або мулу, частки яких проникають у пори ґрунту і закупорюють них.

Підвищення концентрації дисперсної фази до гранично можливої величини в суспензіях приводить до утворення паст. *Паст*и – це висококонцентровані суспензії. Паста агрегативно стійкі в присутності достатньої кількості сильних стабілізаторів, коли частки дисперсної фази в них добре сольватовані і розділені тонкими плівками рідини, що служить дисперсійним середовищем. Відсутність вільної рідкої фази додає таким системам високу в'язкість і деяку механічну міцність. За рахунок численних контактів між частками в пастах може йти утворення просторових структур і спостерігається явище тиксотропії.

Емульсії – це мікрогетерогенні системи, що складаються з двох практично взаємно нерозчинних рідин, тобто дисперсійне середовище і дисперсна фаза яких знаходяться в рідкому стані. Звичайно емульсії є грубодисперсними системами. Такі системи часто зустрічаються в природі, наприклад, молоко, молочний сік каучуконосних рослин. У першому випадку жир, а в другому – вуглеводень каучуку, дисперговані у воді. Обидві ці речовини майже не розчиняються в дисперсійному середовищі, тобто у воді.

На практиці найчастіше зустрічаються водні емульсії, тобто емульсії в які однієї з двох рідин є вода. Такі емульсії підрозділяються на два типи: масло у воді (м/в) і вода в маслі (в/м). В емульсіях першого типу (прямих) масло є дисперсною фазою, а вода – дисперсійним середовищем. В емульсіях другого типу (зворотних) вода є роздробленою у виді крапельок дисперсною фазою, а масло – дисперсійним середовищем.

По своїх властивостях, у першу чергу по агрегативної стійкості, емульсії поділяються на дві групи: емульсії розведені, у яких концентрація дисперсної фази мала (менше 1 %), і емульсії концентровані, в яких концентрація дисперсної фази значна (об'ємна концентрація перевищує 1 %).

Розведені емульсії характеризуються власною стійкістю у відсутності спеціального емульгатора (стабілізатора). Звичайно концентрація таких емульсій не перевищує 0,01-0,1 %, завдяки чому

імовірність зіткнення утворюючих їхніх крапельок дисперсної фази дуже невелика.

У концентрованих емульсіях на відміну від розведених при істотній концентрації дисперсної фази злиття крапельок протікає з великою швидкістю й емульсія за короткий проміжок часу розділяється на два шари. Одержання стійких концентрованих емульсій можливо тільки в присутності спеціальних емульгаторів – речовин, що, адсорбуючись на поверхні крапельок, перешкоджають їхньому злиттю і додають системі агрегативну стійкість. Застосовані в техніці мастильно-охолодні рідини – емульсії масла фрезолу у воді мають стабілізатори луги.

Емульгатори, у залежності від їхньої хімічної природи, можуть стабілізувати емульсію як шляхом зниження міжфазового поверхневого натягу, додання часткам емульсії електричних зарядів, однакових за знаком, так і шляхом утворення з емульгатора на поверхні крапельок механічно міцних захисних плівок. Такі плівки захищають частки емульсії від взаємного злиття при їхньому зіткненні, причому цей фактор може бути більш важливим, чим дія електричних зарядів. Особливо це відноситься до концентрованих емульсій, у яких емульгатори, що повідомляють тільки заряд часткам, уже не забезпечують стійкості.

До емульгаторів, здатних утворювати міцні захисні плівки, відносяться високомолекулярні сполуки, наприклад, сапонін, білки (желатин, казеїн), каучук, смоли, солі жирних кислот (мила) та ін. Зазначені речовини, особливо мила, володіючи деякою поверхневою активністю, адсорбуються на поверхні крапель емульсії й утворюють структуровану оболонку, що є міцною і пружною.

Тип концентрованої емульсії залежить від природи емульгатора. Емульсії першого типу (м/в) стабілізуються розчинними у воді високомолекулярними сполуками, наприклад, білками або милами (натрію олеат та інші мила лужних металів). Емульсії другого типу (в/м) стабілізуються високомолекулярними сполуками, розчинними у вуглеводнях, наприклад, милами з полівалентними катіонами (кальцію олеатом та ін.). Емульгатор повинний мати велику спорідненість з тією рідиною, що є дисперсійним середовищем.

На рис. 12.24 схематично показане утворення адсорбційних захисних шарів для емульсій першого і другого типу. В емульсіях типу масло у воді молекули мила, адсорбуючись на поверхні крапельки масла своїми неполярними вуглеводними радикалами, орієнтуються у бік масла (розчиняються в ньому), а полярними групами звернені в дисперсійне середовище, яким є полярна рідина – вода.

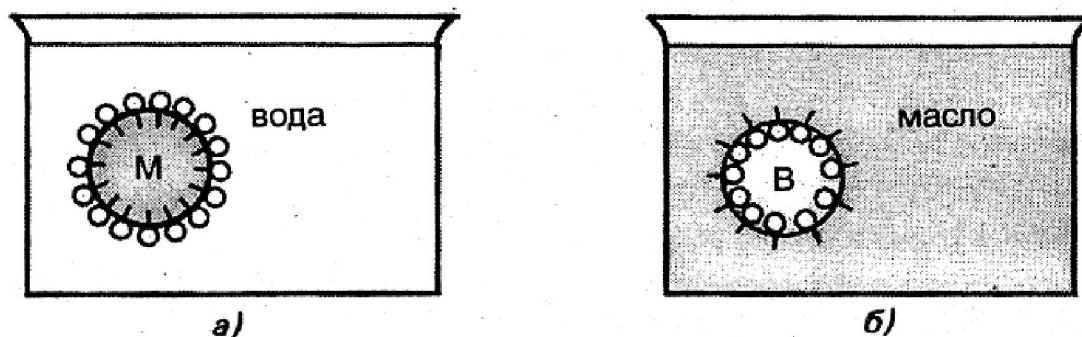


Рис. 12.24. Стабілізація часток емульсій: а – пряма емульсія М/В; б – зворотна емульсія В/М

В емульсіях типу в/м спостерігається протилежна орієнтація. У них полярні групи молекул мила занурені в краплі емульгованої води, а вуглеводні радикали – у дисперсійне середовище – масло. Ефективний, правильно обраний емульгатор дозволяє одержувати емульсію необхідного типу з концентрацією дисперсної фази 99 %.

У розведених і концентрованих емульсіях краплі мають кулясту форму. В емульсіях з концентрацією 74 % краплі мають ще сферичну форму, але вже розташовані впритул друг до друга. Подальше додавання рідини, що складає дисперсну фазу, приводить до деформації крапель, місця їхніх контактів із точкових перетворюються в площині. Поступово емульсія здобуває стільниковподібну будову. У таких емульсіях краплі мають форму багатогранників, дисперсійне середовище розташовується у виді тонких прошарків між деформованими краплями. При концентраціях вище 90 % емульсії здобувають властивості гелів, тому них називають желатинованими. Вони не мають текучості і не здатні до седиментації. *Желатиновані емульсії* характеризуються великою стійкістю, міцністю й іншими механічними властивостями,

що обумовлені наявністю в них найтоншої структури з двомірного холодно. Різні приклади концентрованих емульсій приведені на рис. 12.25.

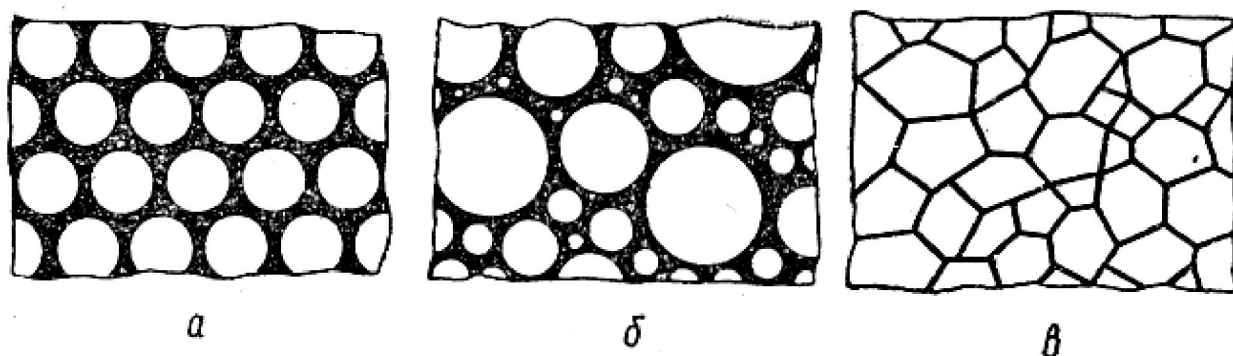


Рис. 12.25. Упакування крапель в емульсіях з великим вмістом дисперсної фази: а – монодисперсна емульсія з вмістом дисперсної фази 4 % об.; б – полідисперсна емульсія; в – желатинована емульсія

Емульсії звичайно дуже нестійкі системи, крапельки при зіткненні один з одним зливаються і дисперсна система поступово розшаровується на дві рідини, що не змішуються. *Коалесценція* – це процес мимовільного злиття рідких крапель, що закінчується розшаруванням емульсії на складові її рідини. Коалесценція являє собою особливу форму коагуляції. Однак злиття крапель може бути неповним, при цьому можуть утворитися агрегати крапель, що зберігають свою індивідуальність і за певних умов знову розходяться. Такий процес оборотної коагуляції називається *флокуляція*.

У деяких випадках виникає необхідність прискорити руйнування емульсій, наприклад, емульсій води у сирій нафти. Прискорити процес руйнування можна всіма шляхами, що ведуть до зменшення міцності захисної плівки емульгатора і збільшенню можливості зіткнення часток один з одним. Методів руйнування емульсії (*деемульгування*) дуже багато. Найбільш важливими є наступні:

1. Хімічне руйнування захисних плівок емульгатора, наприклад, дією сильної неорганічної кислоти.

2. Термічне руйнування – розшарування емульсій нагріванням. З підвищенням температури зменшується адсорбція емульгатора, що веде до руйнування емульсії.

3. Механічний вплив. До цього методу відноситься механічне руйнування стабілізованих плівок, наприклад, збивання вершків в масло. Центрифугування також відноситься до механічного впливу.

4. Дія електролітів викликає руйнування емульсій, стабілізованих електричним зарядом часток.

Піни – це дисперсні системи, у рідкому або твердому дисперсійному середовищі яких розподілені дрібні пухирці газу. Піни відносяться до систем з газоподібною дисперсною фазою. Вони звичайно утворюються з розчинів ПАР, тому що низький поверхневий натяг середовища полегшує утворення плівок.

Піни з рідким дисперсійним середовищем нестійкі, а піни з твердими перегородками можуть існувати необмежено довго.

У пінах об'єм газоподібної дисперсної фази (звичайно повітря) V_{Γ} значно перевищує об'єм дисперсійного середовища $V_{\text{ж}}$. Основними характеристиками піни є: кратність; кінетична стійкість, що характеризується часом мимовільного руйнування стовпа піни на половину довжини; дисперсність. Кратність піни виражається відношенням об'єму піни до об'єму вихідного розчину піноутворювача:

$$\beta = (V_{\Gamma} + V_{\text{ж}}) / V_{\text{ж}}. \quad (12.5)$$

Для «вологих» пін, що складаються зі сферичних пухирців газу, розділених товстими прошарками $\beta < 10$; для «сухих» пін з тонкими прошарками β досягає 1000. Сучасна класифікація вільних плівок виділяє два основних типи: товсті плівки, усередині яких мається шар рідини, що володіє властивостями об'ємної рідкої фази, і тонкими, утвореними тільки поверхневими шарами. Дисперсійне середовище в тонких плівках являє собою сукупність молекул ПАР. Чиста вода не може утворити стійкої плівки. Багато ПАР можуть у визначених умовах забезпечувати стійкість вільних плівок. Будова піни показана на рис. 12.26.

Стабілізація плівки пени високомолекулярними сполуками (наприклад, білковими речовинами) веде до утворення

високов'язких і міцних просторових структур у поверхневому шарі, що сильно сповільнюють стоншення і розрив плівки. Стабілізатори цього типу називаються сильними піноутворювачами. Застосування як стабілізаторів речовин, які полімеризуються, приводить до

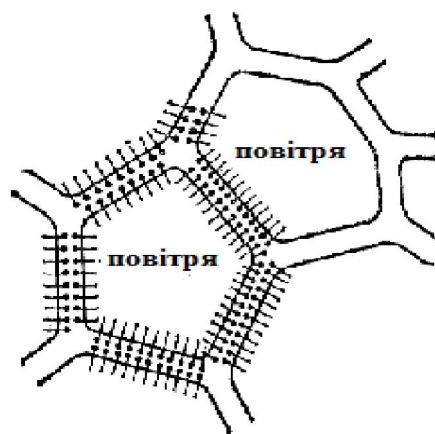
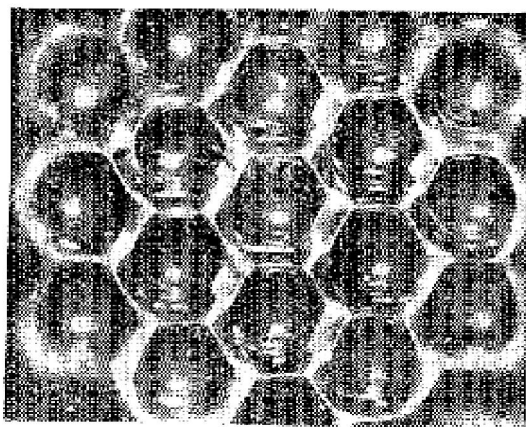
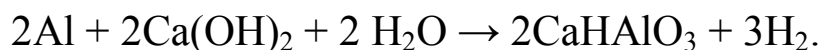


Рис. 12.26. Загальний вид піни гексагональної симетрії; стабілізація піни молекулами ПАР

повного отвердіння піни. Таким способом одержують пінопласти, пінобетони, пінорезини.

Для одержання пін застосовують як диспергаційні методи (струшування, інтенсивне перемішування, продавлювання газу в рідину через пористі фільтри, пульверизація), так і конденсаційні методи (виділення нової фази газу при кипінні або перенасиченні). Прикладом останнього може служити реакція, застосовувана при виготовленні пінобетону:



Піни використовуються при гасінні пожеж. Отверджені піни широко використовують як будівельні матеріали, що володіють високоміцними тепло- і звукоізоляційними властивостями.

12.13 Системи з газоподібним дисперсійним середовищем

Аерозолі – це дисперсні системи з газовим дисперсійним середовищем. Відмінність аерозолів від ліозолів обумовлено розрідженістю і меншою в'язкістю дисперсійного газового

середовища, тому седиментація часток йде значно швидше, ніж у ліозолях. Крім цього, у газовому середовищі не може відбуватися електролітична дисоціація і, отже, неможливе утворення подвійного електричного шару з іонів навколо часток.

Класифікації аерозолів є за наступними ознаками: за агрегатним станом дисперсної фази, за дисперсністю і за методами одержання (походженням).

Виходячи з першого принципу, аерозолі поділяють на системи з рідкою дисперсною фазою – тумани і системи з твердими частками – дими. До димів варто віднести і пил – систему з твердими, але більш великими частками. Часто на практиці «дим» означає аеродисперсні системи, що виникають при згорянні палива і містять як тверді частки сажі і золи, так і рідкі частки продуктів перегонки палива і краплі води, що утворилися в результаті конденсації водяної пари. Дими, у яких частки дисперсної фази адсорбували значну кількість вологи з атмосфери, є одночасно і димами і туманами. Такі системи, що часто утворюються при великому вмісті вологи в задимленій атмосфері над промисловими містами, звуться смогами.

По дисперсності аерозолі з твердою дисперсною фазою розділяються на дими з частками 10^{-7} - 10^{-3} см і на пили, розмір часток яких більше 10^{-3} см. Тумани звичайно мають досить великі крапельки з розміром 10^{-5} - 10^{-3} см.

За походженням аерозолі розділяють на диспергаційні і конденсаційні. Диспергаційні аерозолі, як правило, полідисперсні і мають великі частки. Конденсаційні аерозолі, отримані з пересичених пар або в результаті хімічних реакцій, звичайно є високодисперсними системами з більш однорідними за розмірами частками.

Форма часток аерозолів залежить від агрегатного стану речовини дисперсної фази. У туманах крапельки рідини кулясті. У димах вони можуть мати саму різноманітну форму: голчасту, пластинчасту, зіркоподібну.

Молекулярно-кінетичні властивості аерозолів: термофорез, фотофорез і термопреципітація.

Термофорез полягає в русі часток аерозолу в напрямку зниження температури. На більш нагріту сторону частки молекули

газу налітають з більшою швидкістю, чим на менш нагріту, і, отже, повідомляють частці імпульс у напрямку зниження температури.

Фотофорез полягає в пересуванні часток аерозоліу при їхньому односторонньому висвітленні. Фотофорез є часткою термофореза. Термофорез і фотофорез мають велике значення в русі атмосферних аерозолів, наприклад, при утворенні хмар. Термофорез водяних крапельок, зважених у повітрі, виникає при зіткненні холодних і теплих повітряних мас.

Термопреципітація – це осадження часток аерозоліу на холодних поверхнях, оскільки при зіткненні з такими поверхнями частки втрачають кінетичну енергію. Саме термопреципітацією пояснюється осадження пилу на стінах біля печей, радіаторів, а також у трубах.

Електричні властивості аерозолів обумовлені наявністю електричних зарядів часток. Як уже вказувалося, навколо часток у системах з газовим дисперсійним середовищем не можуть виникати подвійні електричні шари. Проте частки аерозолів у визначених умовах можуть бути заряджені, хоча їхній заряд звичайно невеликий і рідко перевищує елементарний електричний заряд більш ніж у 10 разів. Електричний заряд на частках аерозоліу виникає або в результаті утворення і наступного порушення контакту часток один з одним або з якою-небудь поверхнею, або внаслідок адсорбції на поверхні іонів газу. Заряд частки аерозоліу тим більше, чим більше її розміри.

Агрегативна стійкість аерозолів пояснюється наявністю захисних оболонок у часток. При досить великих тисках на поверхні часток аерозоліу виникає полімолекулярний дифузійний шар газу, утримуваний адсорбційними силами. Наявністю газової оболонки, зокрема, пояснювали незлежуваність порошків при збереженні, здатність порошків текти подібно рідинам і незмочуваність твердих часток аерозолів рідиною. Відомо, що дим може проходити через воду, причому частки дисперсної фази не залишаються у воді.

Поверхня твердих часток аерозолів також може бути покрита плівкою рідини. Наприклад, у звичайного диму така плівка може складатися з рідких продуктів перегонки палива і зі сконденсованої вологи.

В аерозолях завжди йде процес коагуляції, що пояснює порівняно невеликий термін життя будь-якого аерозолі. Максимальну нестійкість виявляють аерозолі з найбільш великими і найбільш дрібними частками. Перші частки хитливі через велику швидкість осідання їхніх часток, другі не можуть довго існувати внаслідок інтенсивного броуновського руху, що призводить до зіткнення часток і утворення агрегатів. Руйнування аерозолів прискорюється при наявності в них протилежно заряджених часток.

Питання для самоконтролю

1. Яка система називається дисперсною?
2. Що таке дисперсна фаза?
3. Яке середовище є дисперсійним?
4. За якими ознаками класифікують дисперсні системи?
5. Які методи отримання дисперсних систем Ви знаєте?
6. Які методи руйнування емульсій існують?
7. Які поверхневі явища Ви знаєте?
8. Перелічте мікро гетерогенні дисперсні системи та їх ознаки.
9. Які молекулярно-кінетичні властивості аерозолів Вам відомі?

Тестові завдання за змістовним модулем «Дисперсні системи»

Оберіть правильні відповіді

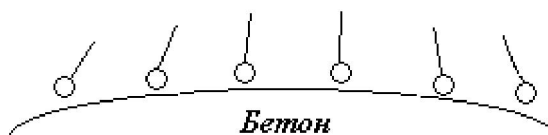
1. АГРЕГАТНИЙ СТАН ДИСПЕРСІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА В ПІНАХ

- А. рідкий
- Б. рідкий і твердий
- В. рідкий, твердий і газоподібний

2. ДИСПЕРГУВАННЮ ЯК СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ ЗОЛІВ ВІДПОВІДАЮТЬ

- | | |
|----------------------------------|----------------------|
| А. вплив ультразвуком | Г. колоїдний млин |
| Б. стирання в ступці | Д. заміна розчинника |
| В. реакція окиснення-відновлення | Е. кульовий млин |

3. ЗОБРАЖЕННЯ ГІДРОФОБІЗАЦІЇ ПОВЕРХНІ БЕТОНУ ЗА ДОПОМОГОЮ ПАР



А. правильно

Б. неправильно

Розташуйте в ряд

4. РОЗТАШУЙТЕ ЕЛЕКТРОЛІТИ В РЯД ЗМЕНШЕННЯ ЇХНЬОЇ ЗДАТНОСТІ, ДО КОАГУЛЯЦІЇ, ВІДНОСНО ЗОЛЯ З ПОЗИТИВНО ЗАРЯДЖЕНИМИ КОЛОЇДНИМИ ЧАСТКАМИ

А. Na_3BO_3 Б. NaI В. Na_4TiO_4 Г. Na_2SiO_3

Встановіть відповідність у вигляді комбінації цифр і літер

5. ХАРАКТЕРИСТИКИ СУСПЕНЗІЙ

<i>Позначення</i>	<i>Дисперсність</i>	<i>Приклад</i>
1. P_1-P_2	А. грубодисперсна	І. молоко
2. P_1-T_2	Б. високодисперсна	ІІ. мильний розчин
		ІІІ. бетон
		ІV. паста
		V. крем

6. СТІЙКІСТЬ ЗОЛІВ

<i>Фактори, що визначають стійкість</i>	<i>Вид золя</i>	<i>Приклад</i>
1. заряд колоїдних часток	А. ліофільний	І. золь солі
2. сольватна оболонка	Б. ліофобний	ІІ. розчин білка
3. наявність шару ПАР		ІІІ. золь металу
		ІV. розчин желатину

13 ОСНОВИ ХІМІЇ НЕОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН

13.1 В'яжучі речовини та їх основні признаки

В'яжучі речовини – це будівельні матеріали для виготовлення розчинів і бетонів. Усе в'яжучі речовини за складом діляться на 2 групи: неорганічні та органічні.

Головні *органічні в'яжучі речовини* – бітуми та смоли. Їх ознаки:

1. гідрофобність;
2. перехід в пластично-в'язку масу при нагріванні або змішуванні з органічними розчинниками.

Неорганічні в'яжучі речовини – це порошкоподібні матеріали, які утворюють при змішуванні з водою пластично-в'язку масу, яка з часом затвердіє у міцне камнеподібне тіло. Надалі ми будемо розглядати тільки неорганічні в'яжучі речовини. Для неорганічних в'яжучих речовин характерні наступні признаки:

1. гідрофільність;
2. здатність утворювати з водою тістоподібну масу;
3. здатність переходити у твердий стан без дії зовні. Іноді для прискорення твердіння цементні вироби підлягають тепловологій обробці.

Без наповнювачів в'яжучі речовини застосовуються рідко внаслідок усадки, набухання та утворення щілин, які спостерігаються при твердінні. В'яжучі речовини застосовуються в суміші з мілкими заповнювачем (піском) и називаються розчинами. Суміш з мілким та крупним заповнювачем (щебнем, гравієм) є бетон.

По умовам твердіння та водостійкості продуктів неорганічні в'яжучі речовини діляться на повітряні і гідравлічні. До повітряних в'яжучих речовин відносять повітряне вапно, гіпсові в'яжучі. Повітряні в'яжучі речовини після змішування з водою твердіють на повітрі і продукти твердіння нестійкі по відношенню до води.

До гідравлічних в'яжучих речовин відносяться портландцемент, глиноземистий цемент, гідравлічне вапно. Гідравлічні в'яжучі речовини після первинного схоплювання на

повітрі надалі можуть твердіти і під водою. Продукти твердіння зберігають міцність у воді.

Існує поняття *гідралічна активність в'яжучих речовин* – це активність по відношенню до води. Чим менше розмір часток, тим більше сумарна поверхня, вище поверхнева енергія і більше хімічна активність. Підвищення хімічної активності також спостерігається при збільшенні внутрішньої мікропористості речовини при порушенні правильної кристалічної структури, при використанні речовини в аморфному стані.

13.2 Повітряні в'яжучі речовини

Основні повітряні в'яжучі речовини: гіпсові в'яжучі і будівельне вапно.

Гіпсові в'яжучі речовини отримують тепловою обробкою двоводного гіпса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та помолом обпаленого продукта. Вони состоять з напівводного гіпса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ та ангідрита CaSO_4 .

Залежно від температури обробки гіпсові в'яжучі діляться на:

1. низьковипалені гіпсові. Температура випалу 110-180 °С. Головний компонент $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;
2. високовипалені (ангідритові). Температура випалу 600-900 °С. Головний компонент CaSO_4 .

Сировина для здобуття гіпсових в'яжучих: природний гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і природний ангідрит CaSO_4 .

В загальному виді дегідратація $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ має вид:



Тут відмічено два кристалогідрати і ангідрит. Але за даними досліджень CaSO_4 може існувати в 8 модифікаціях. Нагрівання до 400-800 °С переводить всі модифікації при повній перебудові кристалічних ґраток в нерозчинний ангідрит, який практично не схоплюється і не твердіє. При $t = 800-1000$ °С CaSO_4 частково розкладається на CaO , SO_2 і O_2 :

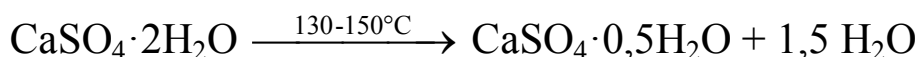


Мала кількість CaO (2-3 %) надає каталітичну дію на схоплення та твердіння CaSO_4 . Цей продукт називається естрих-гіпсом.

На практиці отримують 3 види гіпсових в'язущих речовин:

1. будівельний гіпс;
2. ангідритове в'язуче;
3. високообпалений гіпс (естрих-гіпс).

Будівельний гіпс – це речовина, що складається з напівводного гіпсу і отримана випаленням природного гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у відкритих ємностях з подрібненням продукту в тонкий порошок:



Температура випалення природного гіпса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 130-150 °С. Оптимальна витримка при 140-150 °С протягом 3-4 годин сприяє зменшенню водопотреби продукту і збільшенню його міцності. Цьому ж сприяє добавка 0,1-0,15 % розчину NaCl пульверизацією в казан. Підвищення міцності гіпсу проводять при термічній обробці в автоклавах або кип'ятінням в розчинах CaCl_2 . В цьому випадку утворюється модифікація $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, що володіє набагато більшою міцністю

При вживанні будівельного гіпсу незрідка потрібно уповільнити процес його схоплювання. Для цього у воду додають речовини, які адсорбуються на частках гіпсу (тваринний клей, спиртна барда). При цьому розчинення часток напівводного гіпсу сповільнюється.

Ангідритове в'язуче отримують випаленням при температурах 600-700° С. Головний компонент – нерозчинний ангідрит CaSO_4 , який в суміші з водою повільно схоплюється і майже не твердіє. Для активізації його твердіння застосовують добавки сульфатів Na_2SO_4 , K_2SO_4 , FeSO_4 .

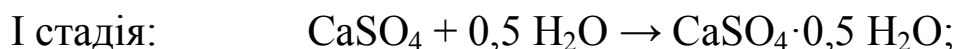
Естрих-гіпс отримують випаленням при 900-1100 °С. Основні компоненти: нерозчинний CaSO_4 і CaO . Вміст CaO збільшується із зростанням температури.

Схоплювання і твердіння гіпсу обумовлене переходом отриманих продуктів при взаємодії з водою в гідрати по реакції гідратації. Теорія твердіння була розроблена Ле-Шательє (1887 р.) і

продовжена Бойковим. Приведемо реакції гідратації для різних видів гіпсу. Будівельний гіпс:



Ангідритове в'язуче:



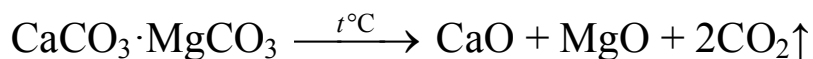
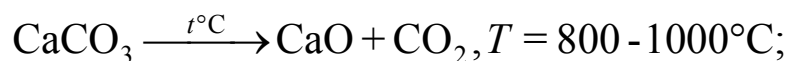
На стадії 2 продукт $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ виділяється з розчину у вигляді високодисперсних частинок, створюючих колоїдну масу у вигляді гелю. Це викликає твердіння системи та її зміцнення. Кількість розчиненого $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при цьому зменшується, що створює можливість для розчинення нових порцій $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$.

Стадія 3 перекристалізації. Частки $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зростають і переплітаються. Це обумовлює подальше твердіння і підвищення міцності системи. Ці стадії не сліднують одна за одною, а накладаються, протікають паралельно. Міцність затверділого гіпсу у міру висихання збільшується, що пояснюється випаром води.

Підвищення водостійкості гіпсу. Низька водостійкість – головний недолік гіпсових виробів. Для підвищення водостійкості проводять термовологу обробку гіпсу, при якій протікає кристалізація двугідрата в крупні кристали, що додають виробам підвищену водостійкість.

Будівельне вапно – продукт, що отримується з Ca-Mg-карбонатних порід випаленням до можливо повного видалення CO_2 і що складається з CaO. Випалення до спікання не доводять. Спікання – часткове плавлення компонентів матеріалу, при якому частки зчіплюються між собою. Розрізняють негашене вапно CaO і гашене вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Отримання вапна засновано на реакціях:



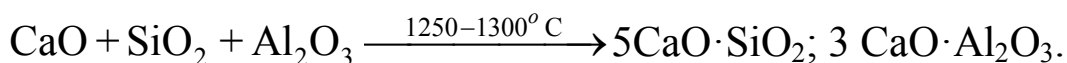
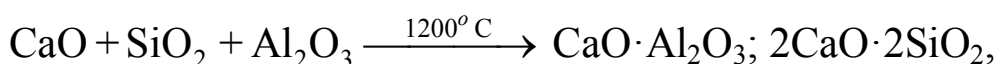
доломіт

Склад негашеного вапна: CaO, MgO, CaCO₃, що не розклався, силікати, алюмінати, ферити Ca і Mg.

При випаленні карбонатних порід, що містять глини, зазнають зміни не лише карбонати, але і гідросилікати. Основна частина глини – мінерал каолінит Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O при випаленні зазнає перетворення:



У печі між розпушеними продуктами можуть йти реакції в твердому стані:



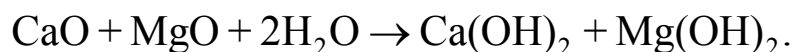
Здобуття в'язучих матеріалів на основі вапна має наступні стадії. Обпалене негашене вапно виходить з печі у вигляді грудок. Отримання в'язучих матеріалів досягається помелом або диспергуванням при гасінні водою. Вибір методу подрібнення залежить від складу негашеного вапна, яке може бути двох видів:

– *повітряне вапно* складається з 90-95 % CaO і MgO і ≤ 10 % силікатів і алюмініатів Ca;

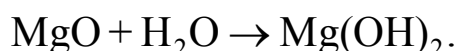
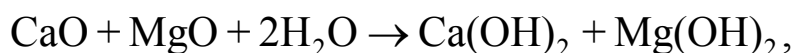
– *гідравлічне вапно* містить 70-80 % силікатів і алюмініатів кальцію, останнє – CaO, MgO.

Самі назви говорять про те, що повітряне вапно відноситься до повітряних в'язучих, а гідравлічне – до гідравлічних. Гідравлічне вапно диспергують помелом, тому що гаситися водою гідравлічне вапно може лише частково. Гідравлічне вапно здатне твердіти на повітрі і у воді. Гідравлічні властивості пояснюються присутністю силікатів і алюмініатів кальцію. Чим їх більше, тим більше гідравлічні властивості, тим швидше твердіє вапно і вище його міцність.

Гідратне гашене вапно – високодисперсний порошок, що отримується гасінням негашеного вапна (повітряного) пароподібною або рідкою водою:

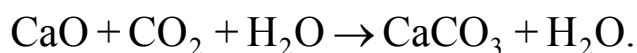


Гасіння вапна йде найшвидше при використанні чистого вапна, в якому більше вміст CaO. Наявність перепалу, значної кількості MgO (мінерал периклаз) і глинистих домішок уповільнює швидкість гасіння. Розглянемо небажаний вплив MgO. Периклаз – крупні кристали, які повільно реагують з водою. Утворення Mg(OH)₂ може завершуватися вже в отверділих виробках:



Виникає внутрішня напруга і щілини. Тривале зберігання вапна на складі також негативно позначається на його якості і швидкості гасіння. Помітно прискорюють швидкість гасіння солі NaCl, 0,2-1 % розчин CaCl₂; уповільнюють – гіпс, Na₂SO₄, ПАВ (милонафт, СДБ – сульфітно-дріжджова брага).

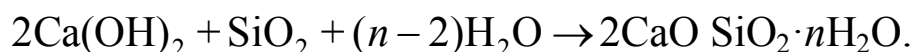
Твердіння вапна негашеного і гідравлічного на повітрі протікає по реакції:



Гашене вапно твердіє по реакції:



У обох випадках виділяється вода, тому вапняна штукатурка довго сохне. При виготовленні силікатної цеглини реакція твердіння полягає в утворенні силікату кальцію:



Подібна реакція йде дуже повільно при звичайній температурі, але прискорюється при випаленні. При цьому утворюються гідросилікати кальцію. Висока міцність вапняно-піщаних розчинів пояснюється утворенням в них протягом десятиліть гідросилікатів кальцію. В даний час подібна реакція протікає в автоклавах при виготовленні вапняно-піщаних виробів. Колишньому СРСР належить провідна роль в створенні нової галузі промисловості будівельних матеріалів – заводського виробництва індустріальних

конструкцій із вапняно-піщаних мас. Раніше к автоклавах виготовляли лише силікатний кирпич.

13.3 Гідравлічні в'язучі речовини

Основними гідравлічними в'язучими є гідравлічне вапно, портландцемент, глиноземистий і високоглиноземистий цемент.

Портландцемент – це гідравлічна в'язуча речовина, що отримується випаленням до спікання подрібненої суміші вапняку і глини, створюючими клінкер і подальшим тонким подрібненням клінкеру з гіпсом або іншими спеціальними добавками.

Спікання – це часткове плавлення компонентів, при якому частки зчіплюються між собою.

Розрізняють:

- портландцемент без добавок (з гіпсом);
- портландцемент з мінеральними добавками;
- шлакопортландцемент.

Гіпс у кількості $\approx 5\%$ додають для уповільнення схоплювання. Клінкерний порошок без гіпсу при змішуванні з водою швидко схоплюється і твердіє в цементний камінь з низькими механічними властивостями.

Шлакопортландцемент отримують при введенні в клінкер доменних або інших шлаків до 20% від маси в'язучого.

Сировинними матеріалами для виробництва портландцементного клінкеру служать

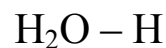
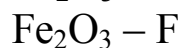
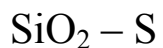
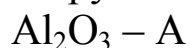
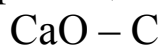
<i>карбонати</i>	<i>і</i>	<i>алюмосилікати</i>
3	:	1
<i>природні породи і мінерали</i>		<i>глини</i>
		<i>каолінит</i>
крейда, вапно ($50\% \text{CaCO}_3$)		$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		($70\% \text{SiO}_2$ і $5\text{-}20\% \text{Al}_2\text{O}_3$)

Основні операції виробництва портландцементу:

- підготовка сировинних матеріалів і приготування з них однорідної суміші;
- випалення до спікання;
- помел клінкеру в порошок з добавкою гіпсу та ін.

Основна операція – здобуття клінкеру із заданим фазовим складом, що визначається складом і якістю сировини, режимом випалення.

У хімії цементу прийнята *номенклатура по Тейлору* для скорочення написання мінералів цементного клінкеру. Основні мінерали цементного клінкеру можна записати наступним чином:



Із вихідних компонентів (CaCO_3 і $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) утворюються мінерали цементного клінкера (таблиця 13.1).

Таблиця 13.1

Основні мінерали цементного клінкера, їх позначення і вміст у клінкері

Назва мінерала	Формула	Умовне позначення	Вміст в клінкері, %
Трьохкальцієвий силікат (аліт)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	45-60
двохкальцієвий силікат (беліт)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	20-30
Чотирикальцієвий алюмоферит (целіт)	$4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	10-20
Трьохкальцієвий алюмінат	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	3-12

Випалення сировинної суміші проводиться в шахтних або в сучасних печах, що обертаються. Розглянемо пристрій і процеси, що протікають в печі, що обертається. Розмір печі 185 м в довжину і 5 м в діаметрі. Піч має деякий нахил, тому суміш переміщається до нижнього кінця печі (рис. 13.1). Назустріч сировинній суміші протитечією йдуть гарячі гази, що утворюються при згоранні вдуваного палива: природного газу, вугільного пилу. Піч умовно ділиться на 6 зон.

Зона I – зона сушки: $t = 300-600$ °С. Відбувається сушка, загустівання і грудкування сировинної суміші. При $t = 400-500$ °С в матеріалі вигоряють органічні домішки і починається дегідратація каолініту.

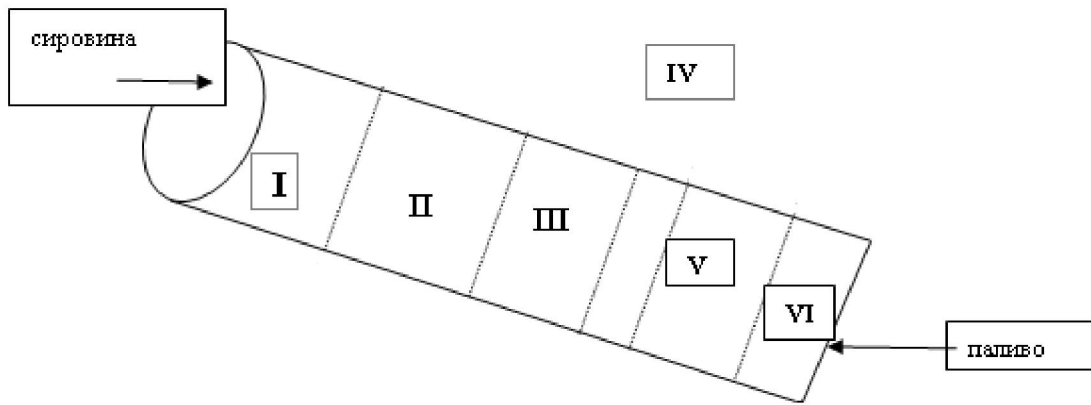
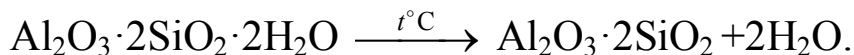


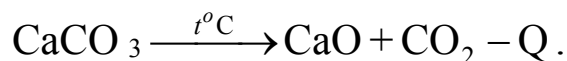
Рис. 13.1. Зони печі випалення сировинної суміші у виробництві потрландцементного клінкера

Зона II – зона підігрівання: $t = 500-800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Відбувається інтенсивна дегідратація каолініту з утворенням каолінітового ангідриду $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$:



I і II зони складають до 55 % довжини печі.

Зона III – зона кальцинації: $t = 850-1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ця зона складає 25-30 % довжини печі. У ній відбувається ендотермічне розкладання CaCO_3 :



і починаються реакції в твердому стані між CaO і $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. При температурі $800-900\text{ }^{\circ}\text{C}$ можливо утворення таких продуктів, як $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_2\text{S})$; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{CS})$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA})$; $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{C}_2\text{F})$.

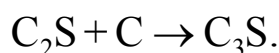
Підвищенню інтенсивності реакцій в твердому стані сприяє тонке подрібнення матеріалу і тісне змішування його компонентів.

Зона IV – екзотермічна зона: $t = 1200-1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакції утворення силікатів, алюмінатів і феритів Ca є екзотермічними і супроводжуються значним виділенням тепла, що приводить до інтенсивного підвищення температури на $150-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ на короткій ділянці печі, яка отримала назву екзотермічної зони. У цій зоні різко зростає швидкість утворення C_2S , а також перехід CA в C_5A_3 та C_3A :



У цій зоні ще зберігається значна кількість вільної СаО. Якби операція випалення закінчувалася в IV зоні, то було б отримано в'язучу речовину типа гідралічного вапна. Але для приготування цементу потрібно повністю зв'язати вільне вапно у високоосновні силікати і алюмінати кальцію. Це досягається в V зоні. До кінця IV зони температура досягає 1300 °С. Матеріал переважно складається з C_2S , C_4AF і C_2F .

Зона V – зона спікання: $t = 1300\text{-}1450$ °С. При 1300 °С починається спікання матеріалу унаслідок утворення розплаву в кількості 20-30 % маси, що почала спікатися. У початковий момент спікання в розплав переходять C_3A , C_4AF , СаО і MgO, а потім в нім починає розчинятися C_2S . У рідкій фазі створюються умови для утворення основного матеріалу портландцементного клінкеру – трьохкальцієвого силікату C_3S :



C_3S погано розчиняється в розплаві і тому виділяється з нього у вигляді дрібних кристалів, які потім значно збільшуються в розмірі до 4-20 мм. Виділення з розплаву C_3S супроводжується зниженням концентрації C_2S і СаО, що приводить до подальшого їх розчинення в розплаві і викристалізації з нього C_3S аж до майже повного зв'язування C_2S . Трьохкальцієвий силікат виділяється з розплаву разом з невеликими кількостями MgO і Al_2O_3 . Утворюється твердий розчин, названий алітом. Температура зони спікання 1300-1450 °С сприяє повнішому засвоєнню СаО, що покращує якість клінкеру, а з іншого боку – може викликати надмірне укрупнення кристалів аліта, що знижує його фізико-механічні властивості.

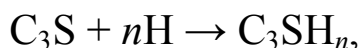
Зона VI – зона охолодження. Після зони спікання матеріал переходить в зону охолодження. До температури 1300 °С в нім ще присутня рідка фаза і продовжується реакція засвоєння СаО і утворення C_3S . Потім рідка фаза твердіє у вигляді скла і частково

йде кристалізація з розплаву C_3A , C_4AF і MgO у вигляді периклазу. Остаточно суміш охолоджується в холодильнику.

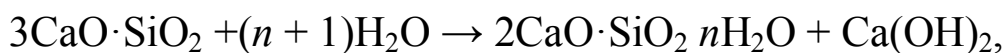
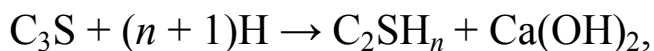
Спінання цементного клінкеру – найбільш енергоємний процес і основною проблемою є зниження його енергоємності за рахунок зниження температури спінання і прискорення мінералоутворення при випаленні. *Зниження енергоємності випалення цементного клінкеру* здійснюється шляхом введення добавок: CaF_2 , Na_2SiF_6 , $MgSiF_6$, Fe_2O_3 , $CaSO_4$ і їх сумішей. Проте ці добавки знижують температуру не більше ніж на 50-100 °С. Більш ефективний $CaCl_2$, що знижує температуру на 150-200 °С.

Взаємодія цементного клінкеру з водою (водозачиннення цементу). При взаємодії цементного клінкеру з водою його компоненти утворюють практично нерозчинні у воді сполуки, інакше отверділі бетони не були б водостійкими. Сполуки гідратів утворюються в результаті часткового гідролізу і гідратації солей клінкеру, утворених сильною основою $Ca(OH)_2$ і слабкими кислотами H_2CO_3 , H_2SiO_3 .

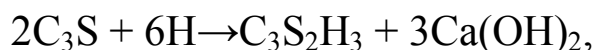
Взаємодія з водою аліта C_3S приводить до утворення гідросилікатів Ca різного складу залежно від температури середовища і концентрації гідроксиду кальцію в рідкій фазі. Протікають процеси гідратації і гідролізу:



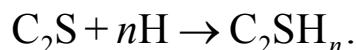
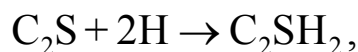
Основні реакції взаємодії з водою аліта є сумісними реакціями гідролізу і гідратації:



або



Взаємодія з водою беліта C_2S є процесом гідратації:



Комплекси, що утворюються при гідратації, володіють змінним характером, унаслідок сильного розвитку адсорбційних процесів. Число молекул води вказується приблизно. При нагріванні відбувається гідроліз C_2S .

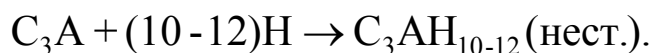
У подальшій взаємодії силікатів кальцію з водою і вмісті в рідкій фазі від 0,05 до 1,1 г/л CaO ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) утворюються гідросилікати Ca змінного складу $(0,8-0,15)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1-2,5)\text{H}_2\text{O}$.

При підвищенні насичення рідкої фази до більш 1,1 г/л CaO утворюються більш основні гідросилікати $(1,5-2)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, що відповідно по Тейлору позначаються як C-S-H (I) і C-S-H (II).

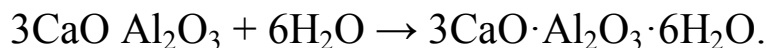
Підвищення температури суміші до 30-50 °C і наявність в рідкій фазі лугів, які зменшують концентрацію $\text{Ca}(\text{OH})_2$, сприяє утворенню $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_5$ і $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ (C-S-H (I)).

При тепловологій обробці гідратація силікатів приводить до утворення суміші $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_2SH_2 , C_2SH і $\text{C}_3\text{SH}_{1,5}$. Утворення низькоосновних гідросилікатів Ca сприяє міцності цементного каміння. Цьому ж сприяють добавки CaCl_2 .

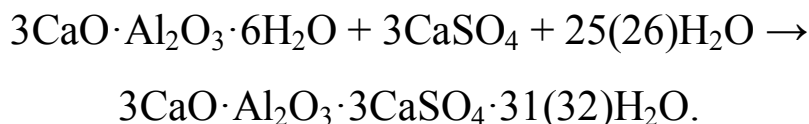
Взаємодія з водою C_3A є процесом гідратації. При великій кількості води затворення утворюється сильно оводнений $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10-12 \text{H}_2\text{O}$:



При затворенні цементу водою в кількостях, зазвичай прийнятих в технології бетону, утворюється гідрат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Усі інші гідроалюмінати поступово переходять у шестиводний алюмінат. Тому загальноприйнято наступне рівняння:

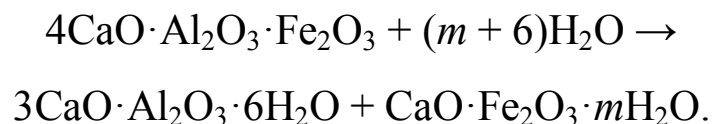


По-іншому протікає процес в присутності гіпсу. Гіпс взаємодіє з гідроалюмінатами, які знаходяться у розчині та утворюють малорозчинний гідросульфоалюмінат кальція – мінерал еtringит:

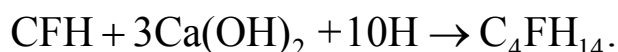


У цьому випадку уповільнюється захоплення бетону. Протягом деякого періоду відбувається зв'язування гідроалюміната кальція. Тільки після того, як витрачено весь гіпс (1-3 години), починає виділятися чистий гідроалюмінат кальція і цемент тужавіє.

Взаємодія з водою целіта є складним процесом гідроліза і гідратації. C_4AF при взаємодії з водою гідролітично розщеплюється:



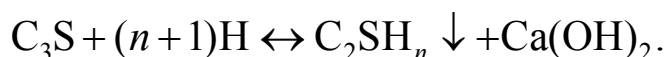
Утворюється шестиводний трьохкальцієвий алюмінат та гідроферит кальцію. Гідроферит Ca взаємодіє з $Ca(OH)_2$ та утворює більш основний гідроферит $3(4)CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$:



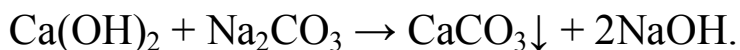
Гідроферити кальцію, подібно гідроалюмінатам, утворюють комплексну сполуку з гіпсом – гідросульфферит $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot (30-32)H_2O$.

Прискорення и уповільнення процесів твердіння твердіння мінералів портландцементу пов'язане з впливом добавок на протікання гідролізу C_3S – основного компонента цементного клінкера. Так як гідроліз прискорюється з ростом температури, то для прискорення твердіння цементу застосовують тепловологу обробку бетону.

Основна реакція гідроліза C_3S є зворотною:



Гідроліз C_3S , відповідно до принципу Ле-Шательє, прискорюється при зв'язуванні $Ca(OH)_2$. Так, наприклад, діють карбонати (сода):



Введення хлориду кальція (1-2 % від маси цементу) прискорює твердіння цементу, але може уповільнити процес в період тужавлення, що досить зручно з виробничої точки зору.

Уповільнювачем схоплення цементу є меляса, яка містить сахарозу. Наявність цієї сполуки викликає збільшення концентрації

іонів Ca^{2+} , тому гідратація C_3S уповільнюється. При великих дозах меляси бетон долго не твердіє.

Твердіння в'язучих речовин уповільнюється також додаванням в воду речовин, що збільшують густину, наприклад, тваринного клею. При цьому утруднюються дифузійні процеси, а отже, реакції гідроліза і гідратації.

Глиноземистий цемент – це швидкотвердіюче гідрравлічне в'язуче, яке складається з низькоосновних алюмінатів кальція, тому іноді його називають алюмінатним. Глиноземистий цемент отримують спіканням бідних бокситів ($\approx 50\% \text{Al}_2\text{O}_3$) та вапняка з наступним подрібненням шлаків, що містять алюмінат кальцію. Боксити з вмістом $\text{Al}_2\text{O}_3 > 50\%$ йдуть на отримання чистого алюмінія.

Після обпалу отримують клінкер, а після спікання – сплав, що володіє високою твердістю. Він досить важко диспергується, у цьому і є причина високої вартості глиноземистого цементу. Крім того, кількість бокситів обмежена. Тому глиноземистий цемент випускається в значно менших кількостях, ніж портландцемент.

У результаті спікання глиноземистий цемент містить мінерали $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA), $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (CF), $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2), $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_5A_3). Мінерал $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (C_2AS) – геленит є небажаною добавкою, так як не може гідрравлічно твердіти.

Високоглиноземистий цемент отримують обпалом вапняка та оксида алюмінія з наступним подрібненням. Основні мінерали високоглиноземистого цементу C_2A и CA. Обидва цементи є вогнетривними, мають підвищену щільність та корозійну стійкість.

Твердіння основного мінерала алюмінатних цементів CA здійснюється по реакції:



Реакція утворення восьмиводного двохкальцієвого гідроалюмінату протікає швидко. Вже через добу глиноземистий цемент показує високий опір, що складає приблизно 99 % від норми. Портландцемент вже через сутки має в 3-5 раз меншу міцність.

Пористість глиноземистого цементного каміння приблизно в 2 рази менше, ніж портландцементного. Структура отверділого

глиноземистого цементу своєрідна – проміжки між кристалами C_2AH_8 заповнені гідроксидом алюмінію, який як би охоплює їх. Цим пояснюється підвищена стійкість глиноземистих цементів у воді, що містить $MgSO_4$, $CaSO_4$, сахар (магнезіальна та сульфатна корозія не протікають).

Але глиноземистий цемент руйнується навіть слабкими розчинами лугів, внаслідок амфотерної природи гідроксиду алюмінію з утворенням алюмінатів. Тому його не можна змішувати з портландцементом, вапняком та неможна приміняти в середовищі, де містяться луги.

13.4 Корозія бетону та засоби боротьби з нею

Корозія бетону починається з цементного каменя, стійкість якого менша, ніж заповнювачів. Цементний камінь представляє неоднорідну систему, тому важко передбачити які води можуть бути агресивними по відношенню до нього.

Розрізняють *три основних типи корозії бетону*:

1. Розкладання цементного каменя водою і розчинення з нього вапна $Ca(OH)_2$, що утворюється або раніше було.
2. Утворення легкорозчинних солей та їх вимивання.
3. Утворення сполук, які мають більший об'єм, ніж вихідні речовини, що приводить до внутрішніх напружень та утворення щілин.

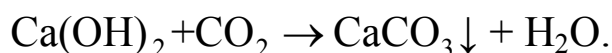
Розглянемо окремо кожен тип корозії.

Розкладання цементного каменя водою може протікати з різною швидкістю. Наприклад, в щільному масивному бетоні гідроспород ці процеси йдуть повільно і можуть позначитися не раніше, чим через декілька десятиліть. В тонких стінках градирень вимивання $Ca(OH)_2$ відбувається дуже швидко. Взагалі, якщо вода починає фільтруватися через бетон, то розклад гідросілікатів і гідроалюмінатів кальцію прискорюється, і тоді значна кількість $Ca(OH)_2$ уноситься водою з бетону. Он становиться поруватим, ноздрюватим та втрачає міцність.

Всі речовини, що підвищують розчинність гідроксиду кальцію, прискорюють корозію цементного каменя. Так, куховарська сіль діє

корозійне на бетон тому, що у водних розчинах хлориду натрію розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ значно вища, ніж в чистій воді.

Процеси розкладання цементного каменя затримуються, коли на поверхні бетону під дією CO_2 повітря утворюється малорозчинний CaCO_3 :



Тому бетонні блоки, які призначені для підводних або гідротехнічних споруд, до опускання у воду витримують декілька місяців на повітрі для карбонізації вапна в поверхневому шарі.

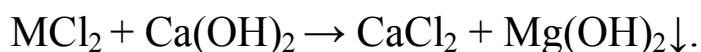
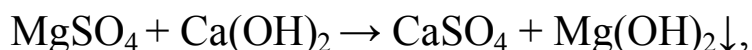
Вуглекислотна та магнезіальна корозія бетону складають види корозії бетону другого типу.

Вуглекислотна корозія бетону полягає в тому, що в телі бетону відбувається розчинення карбонату кальцію CaCO_3 під дією вуглекислого газу, який розчинений у воді:



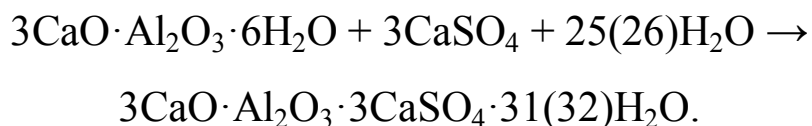
Гідрокарбонат кальція $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – розчинний продукт, який легко вимивається з цементу.

Магнезіальна корозія бетону викликана солями MgCl_2 та MgSO_4 , які містяться в морській воді та ґрунтових водах:



$\text{Mg}(\text{OH})_2$, що утворюється, випадає в осад у вигляді рихлої проникної для води плівки. Солі кальцію CaSO_4 і CaCl_2 шкідливо впливають на цементний камінь. CaSO_4 викликає сульфатну корозію, про що буде сказано нижче. CaCl_2 прискорює корозію першого вигляду, оскільки підвищує розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Сульфатна корозія бетону відноситься до корозії III типу і протікає, коли сульфати зустрічаються в природних і стічних водах. Вода, стикаючись з цементним каменем, поступово насичується CaSO_4 . Далі протікає реакція перетворення шестиводного трьохкальцієвого алюмінату в мінерал етрінгіт – гідросульфоалюмінат кальцію:



Продукт реакції утворюється з великим збільшенням об'єму, так як він кристалізується з 31-32 молекулами води. Ріст та накопичення таких кристалів в порах та капілярах цементного каменя і бетону викликає їх руйнування.

Засоби захисту бетону від корозії можна розділити на наступні групи:

1. вибір цементу
2. виготовлення особливо щільного цементу
3. вживання захисних покриттів.

Вибір цементу як метод захисту бетону від корозії включає наступне:

– для запобігання сульфатної корозії потрібно застосовувати сульфатостійкий портландцемент, який відрізняється зниженим вмістом трьохвалентного алюмінату (не більш 5 %), що реагує з гіпсом. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, який залишився все рівно реагує з CaSO_4 , але ж гідросульфоалюмінат, що утворився розподіляється в порах бетону в невеликій кількості і не викликає внутрішніх напружень в бетоні;

– для запобігання сульфатної і магнезійної корозії бетону застосовують алюмінатні і високоалюмінатні цементи. Якщо бетон експлуатується в умовах корозійної дії лише м'якої води (І тип корозії бетону), то вибирають цемент з 30-50 % активної мінеральної добавки, так званий *пуццолановий портландцемент*. Активні мінеральні добавки трепел, діатоміт представляють собою аморфний кремнезем SiO_2 , що реагує з вільним $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і пов'язує його в малоактивні гідросилікати кальцію. Так само можна застосовувати і шлакопортландцемент, що містить доменні шлаки, які також зв'язують вільне вапно, хоча і в меншій мірі, чим, наприклад, трепел.

Виготовлення особливо щільного цементу використовують для зменшення дифузії агресивних рідин в тіло бетону. Підвищенню щільності бетону сприяє застосування пластифікуючих ПАР.

Застосування захисних покриттів доцільне при експлуатації бетону у особливо агресивних середовищах, що практично виключає дію середовища на бетон.

13.5 Магnezіальні в'язучі речовини

Розрізняють декілька видів магnezіальних в'язучих речовин в залежності від температури обпалу вихідної сировини. Основним компонентом магnezіальних в'язучих речовин є MgO. В промисловості MgO частіше за все отримують термічним розкладом MgCO₃ при температурі 540 °C:



MgO – *палена магnezія* володіє високою твердістю, вогнетривкістю, $t_{\text{пл.MgO}} = 3000$ °C. Використовується як вогнетривкий матеріал в металургійних печах. Це рідкий вогнетрив, стійкий до дії розплавлених лугів.

При $t = 650-700$ °C обпал природного магnezита MgCO₃ дає *каустичний магnezит*. Його склад: 83-88 % MgO з домішками CaO, SiO₂. Каустичний магnezит служить сировиною для виробництва магnezіального в'язучого і вогнетривів.

Магnezійний цемент (цемент Сореля) виходить при замісі каустичного магnezиту MgO з концентрованими розчинами MgCl₂ або MgSO₄. Така суміш через деякий час твердіє, перетворюючись на щільну білу масу, що легко полірується. Твердіння можна пояснити тим, що основна сіль, що спочатку утворюється по рівнянню:

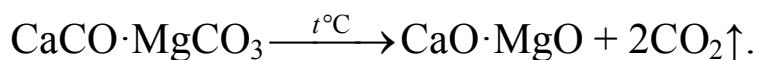


потім полімеризується в ланцюги типу –Mg–O–Mg–O–Mg–O– на кінцях яких знаходяться Cl[–]-іони або OH[–]-групи.

На основі магnezіального в'язучого і опилок виготовляють ксілоліт. Спресовані в плити дерев'яні ошкурки, що зацементовані магnezіальним в'язучим, застосовують в будівництві под назвою фіброліта. Цемент Сореля використовується для скріплення мармурової крихти в штучний мармур для виготовлення підлоги, млинарських жорен точильних каменів, різних плит.

Високотемпературне випалення магнезиту при 1500-1800 °С дозволяє отримати ще менш активну кристалічну форму магнезії, вживану для виробництва вогнетривів.

Каустичний доломіт є сумішшю оксидів кальція та магнія, яку отримують при обпалі доломіта $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$:



Каустичний доломіт є основою для отримання основних вогнетривів – магнезитової і доломітової цеглини. Ця цегла використовується для виробництва нагрівальних печей металургійних цехів, топок казанів, футерування хімічних апаратів.

Вогнетриви – це будівельні матеріали, що характеризуються здатністю тривало протистояти дії високих температур (до 2000 °С) під навантаженням без розм'якшення або плавлення. Розрізняють кислі вогнетриви (на основі SiO_2), напівкислі (на основі глини і піску), основні (магнезитові і доломітові) і нейтральні (вуглецеві, хромітові).

Питання для самоконтролю

1. Що називають в'язучими речовинами? Перерахуйте їх основні властивості.
2. Назвіть основні типи повітряних в'язучих речовин.
3. Які типи гіпсових в'язучих речовин відомі? Напишіть реакції їх отримання.
4. Напишіть реакції гідратації та твердіння вапна.
5. Які хімічні сполуки утворюються при отриманні цементного клінкера?
6. Які мінерали є основою цементного клінкера?
7. Напишіть хімічні реакції, які протікають при взаємодії мінералів цементного клінкера з водою.
8. Назвіть відмінності у складі та процесах твердіння портландцементу та алюмінатних цементів.

**Тестові завдання за змістовним модулем «Основи хімії
неорганічних в'язучих речовин»**

Виберіть літеру правильної відповіді

1. ТВЕРДЖЕННЯ, ЩО ГІДРАВЛІЧНА АКТИВНІСТЬ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН ЗБІЛЬШУЄТЬСЯ З РОСТОМ РОЗМІРУ КРИСТАЛІВ РЕЧОВИНИ

А. правильно

Б. неправильно

Вказати цифри та літери правильних відповідей:

2. СИРОВИНОЮ ДЛЯ ОТРИМАННЯ БУДІВЕЛЬНОГО ГІПСУ Є ПРИРОДНИЙ МІНЕРАЛ

1. CaSO_4

3. $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$;

2. CaCO_3

4. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

А ОСНОВНИМ КОМПОНЕНТОМ

А. CaO

Г. $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

Б. CaCO_3

Д. $\text{Ca}(\text{OH})_2$

В. CaSO_4

Е. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

3. СУТНІСТЬ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ВАПНА ЗОДИТЬСЯ ДО

А. спікання суміші вапна та глини

Б. дегідратації мінерала $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

В. декарбонізації вапняка або доломіта

Встановіть відповідність у вигляді комбінації чисел і літер

4. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИДІВ ГІПСУ

Види гіпса

Формула

*Максимальна
температура
обпалу*

1. Низькобпалений

А. CaSO_4

I. 180 °С

2. Високобпалений

В. $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

II. 1100 °С

С. $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

III. 900 °С

5. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИДІВ ВАПНА

<i>Вид вапна</i>	<i>Склад</i>	<i>Вид в'язучої речовини</i>
1. Гідратне гашене	А. СаО	I. Гідравлічні
2. Гідравлічне	Б Са(ОН) ₂	II. Повітряні
3. Негашене	В. 70-80 % силікатів і алюмінатів Са	

6. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПРИ ВИПАЛІ СИРОВІННОЇ СУМІШІ У ВИРОБНИЦТВІ ЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ

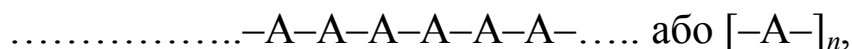
<i>Основний процес</i>	<i>Зона обертової печі</i>	<i>Максимальна температура</i>
А. охолодження суміші	I	1. 1300 °С
Б. комкування суміші	II	2. 600 °С
В. насичення вапном алюмінатів	III	3. 1450 °С
Г. насичення вапном силікатів	IV	4. 800 °С
Д. розкладання вапняку	V	5. 1200 °С
Є. дегідратація каолініту	VI	

4 ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ

14.1 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;

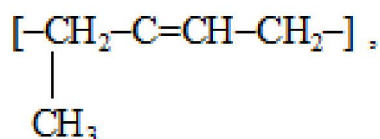
n – ступінь полімеризації, що показує число ланок у полімерному ланцюзі. Молекулярна маса полімера M_n дорівнює:

$$M_n = M_{\text{лан}} \cdot n, \quad (14.1)$$

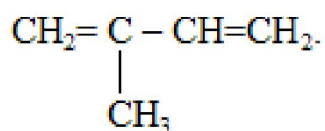
де $M_{\text{лан}}$ – молекулярна маса елементарної ланки полімеру.

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 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, а полімером, з якого він одержаний, – етилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Елементарною ланкою натурального каучука є

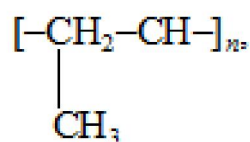


а мономером – ізопрен або 2-метилбутадієн – 1,3



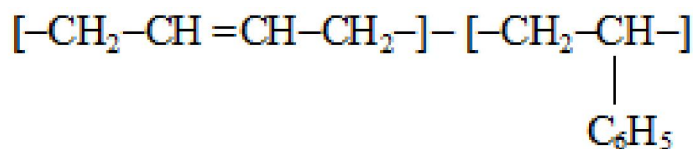
Назва полімеру походить від назви мономеру плюс приставка «полі» (поліетилен, поліізопрен). Елементарна ланка полімеру і молекула мономеру можуть відрізнятися один від одного не тільки по будові, наприклад, як у поліетилену, але або по складу і по будові одночасно, як у поліамідів: ланка $[-\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}_1-\text{CO}-]$, а мономери із яких їх одержують кислоти $\text{HOOC}-\text{R}_1-\text{COOH}$ та аміни $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ не містять групи $-\text{NHCO}-$.

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) $-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-$, наприклад полістирол

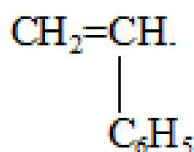


поліетилен та ін.

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



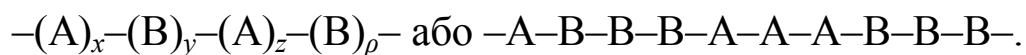
має дві елементарні ланки, які відповідають мономерам: бутадієну $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ і стиролу



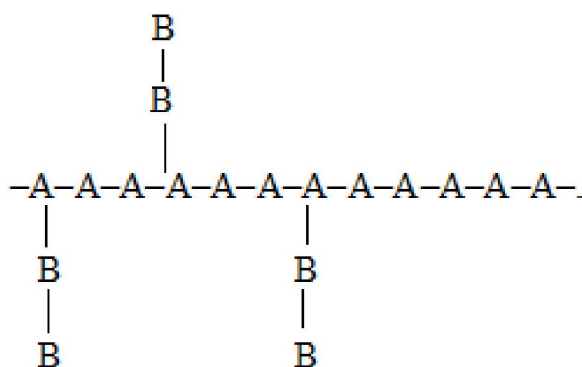
Їх властивості усереднюються.

Бутадієнстирольний каучук вискоеластичний, 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:



Блоксополімери та прищеплені сополімери не втрачають властивості гомополімерів. Ці властивості сумуються.

14.2 Класифікація полімерів

Класифікувати полімери можна по великій кількості ознак. Розглянемо деякі з них.

Класифікація полімерів в залежності від походження:

- природні, ті, що виділенні з природних матеріалів (целюлоза, натуральний каучук);
- штучні, ті, що одержані при модифікуванні природних полімерів (нітроклітковина);
- синтетичні, ті, які одержані шляхом синтезу з мономерів (поліетилен, полістирол).

Класифікація полімерів в залежності від будови та геометричної форми макромолекули (рис. 14.1):



Рис. 14.1. Схематичне зображення будови полімерів: 1 – лінійних; 2 – розгалужених; 3 – сітчастих

– лінійні, коли молекули полімеру представляють собою довгі лінійні ланцюги з високою асиметрією (асиметрія дорівнює n -ступеню полімерізації), наприклад, поліетилен, капрон та ін.;

– розгалужені, коли молекули – довгі ланцюги з боковими відгалуженнями, при цьому $n_{\text{гол. ланцюга}} > n_{\text{бок. ланцюга}}$, наприклад, крохмаль, прищеплені полімери, фенолформальдегідна смола;

– сітчасті (зшиті), вони побудовані з лінійних ланцюгів, які з'єднані між собою короткими поперечними зв'язками, при цьому $n_{\text{гол. ланцюга}} > n_{\text{зшивки}}$, наприклад, тверді фенолформальдегідні та епоксидні смоли. Якщо $n_{\text{гол. ланцюга}} \approx n_{\text{зшивки}}$ – це не полімер, а кристал з атомарним типом зв'язку, як, наприклад, алмаз.

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

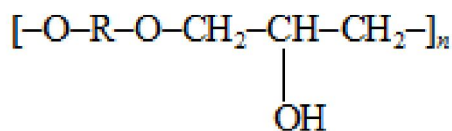
Класифікація полімерів в залежності від складу головного ланцюга: органічні, неорганічні та елементоорганічні полімери.

Органічні полімери поділяють на декілька типів:

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

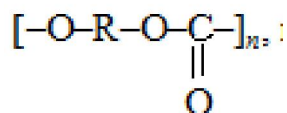
– *гетероланцюгові полімери*, ланцюги яких, крім атомів вуглецю, містять O, P, N, S. Класифікують їх по елементам, атоми яких входять до головного ланцюга: кисневмісні, сірковмісні, азотовмісні та ін. В середині кожної з приведених груп класифікацію ведуть по функціональним групам, що входять в основний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

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

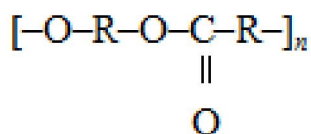


(формулу приведено без кінцевих груп);

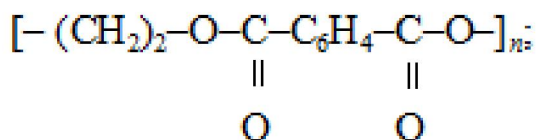
2) складні полієфіри



полікарбонати

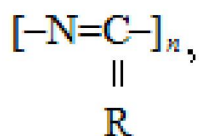


або політилентерефталат (лавсан)



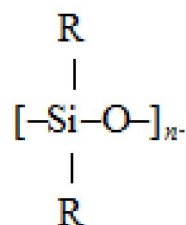
Азотовмісні полімери: поліаміди $[-\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-]_n$, такі як полікапрамід $[-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{NH}-]_n$, поліаміди та ін.

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

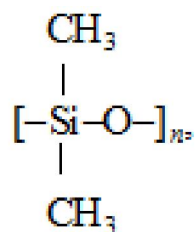


– елементоорганічні полімери, в основний ланцюг яких входять атоми інших елементів періодичної системи, але в бокових ланцюгах є вуглеводневі радикали. Їх класифікують по елементам, атоми яких входять в основний ланцюг:

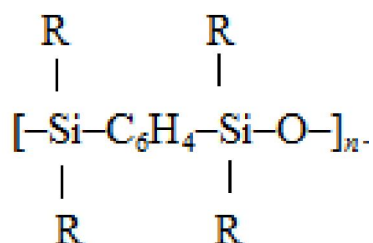
1) кремнійорганічні – поліорганосілоксани:



Як, приклад, поліметилсілоксан:

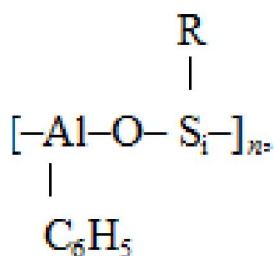


та поліорганофенілсілоксан:

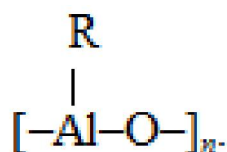


Кремнійорганічні полімери високоеластичні (каучуки), яким притаманна висока термо-, абляційна та радіаційна стійкість. У авіабудуванні вони використовуються як абляційностійкі теплозахисні покриття і герметики;

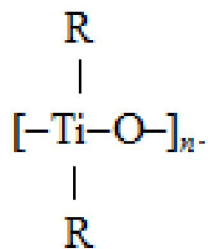
2) алюмоорганічні – поліалюмосилоксани:



та поліалюмооксани:



3) титаноорганічні – політitanоксани:



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

Класифікація полімерів в залежності від способу одержання: полімерізаційні (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 розгалудженого 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.

14.3 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 полімера внаслідок розриву кратних зв'язків або циклів. Полімеризація у більшості випадків не супроводжується виділенням побочних продуктів. Молекули

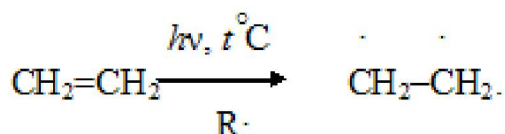
мономеру повинні містити групи або зв'язки $-\text{C}=\text{C}-$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$ та інші, здатні до полімерізації.

Реакція полімерізації 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 полімерізації 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. Полімерізаційні полімери в основному одержують по ланцюговому механізму. В залежності від характеру активних центрів ланцюговий процес реакції полімерізації буває двох видів: вільнорадикальний і іонний. У першому випадку активним центром є вільні радикали – частки, що мають неспаренні електрони, і полімеризація називається вільнорадикальною. У другому випадку активними центром є іони. Для радикальної і іонної реакцій полімерізації 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 долі молекул мономеру у активні центри, що здатні приєднувати до себе нові молекули мономеру. Існує декілька способів зменшення енергії активації реакції ініціювання:



До них відносяться:

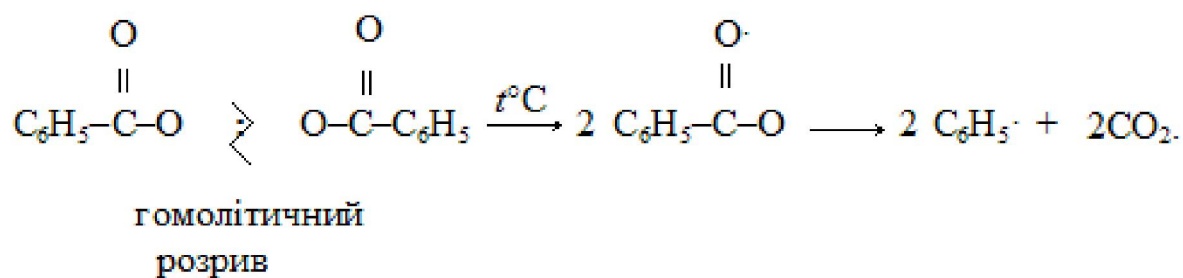
а) нагрівання (полімеризація називається термічною);

б) опромінювання мономеру (полімеризація називається або фотохімічною, або радіаційною в залежності від енергії кванта світла $h\nu$);

в) 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 $R-O-O-R$ або гідроперекиси $R-O-O-H$, азотні сполуки $R-N=N-R$ та ін.

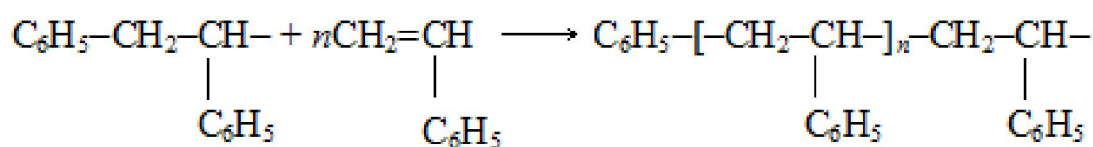
Розглянемо ініційовану полімеризацію стиролу у присутності ініціатору перекису бензоїлу $(C_6H_5COO)_2$.

I. Реакція ініціювання, який передуює розпад ініціатора по схемі:

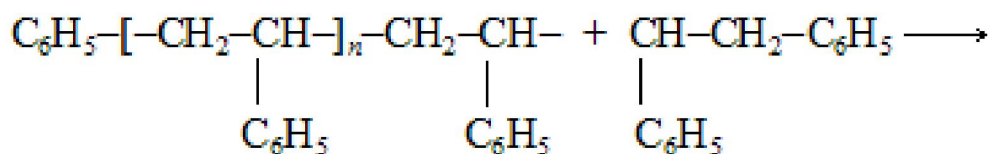


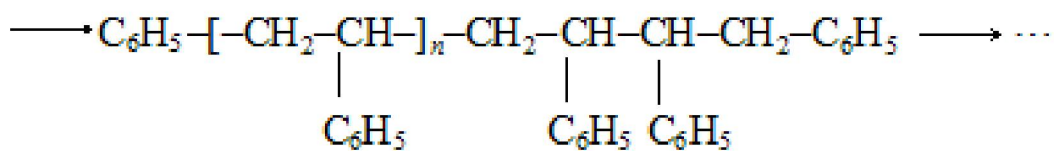
У реакції ініціювання молекула мономера перетворюється у вільний радикал.

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 радиали мають різну довжину. 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. 14.2), що показує яка частка молекул володіє визначеною молекулярною масою.

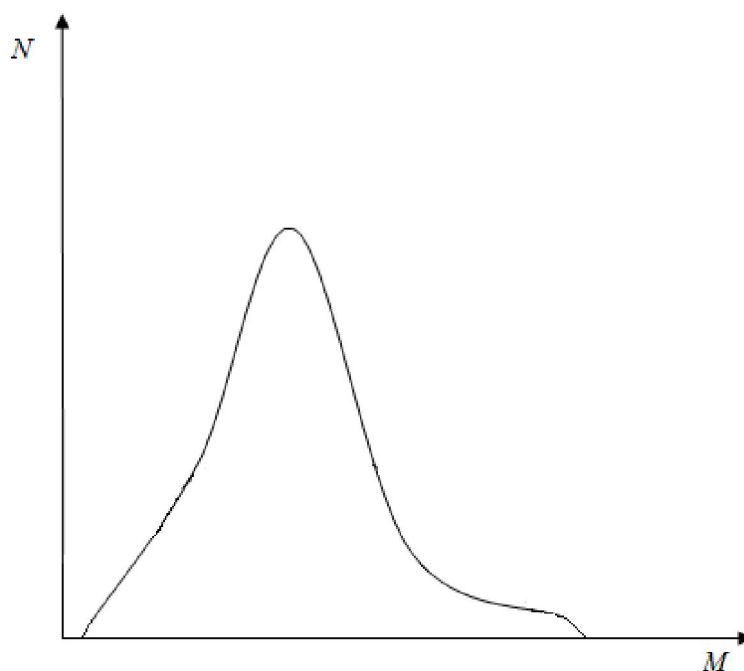


Рис. 14.2. Крива молекулярно-масового розподілу полімеру: N – число молекул; M – молекулярна маса

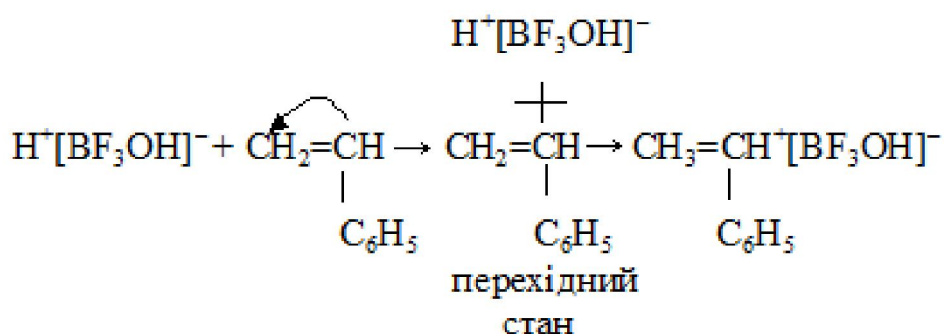
Чим вуже пік кривої, тим більш однорідна молекулярна маса полімеру, тим більш однорідні його властивості.

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 BF_3 у присутності слідів H_2O (активатора) утворює комплексну кислоту, яка дисоціює на іони:

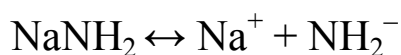


Реакція ініціювання іде по схемі:

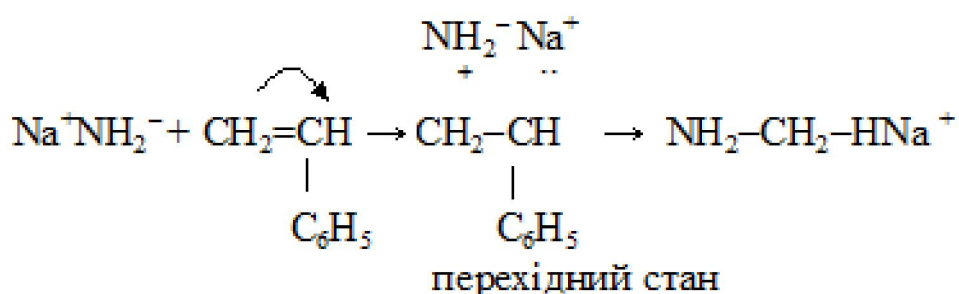


Далі іде реакція зростання ланцюга – послідовне приєднання до активного центру молекул мономеру.

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 NaNH_2



ініціювання проходить по схемі:

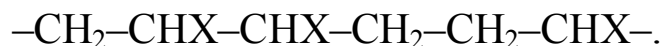


Далі іде реакція зростання ланцюга.

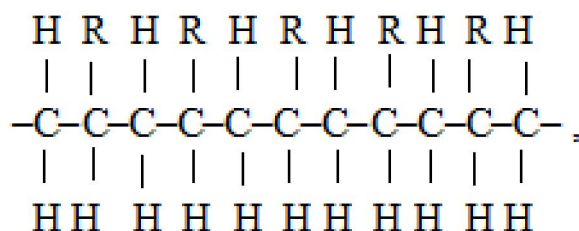
Іонна полімерізація, як правило проходить при низьких температурах, а полімери, що утворюються мають стереорегулярну будову – молекули мономеру приєднуються по типу «голова до хвоста» (1,2 – приєднання):



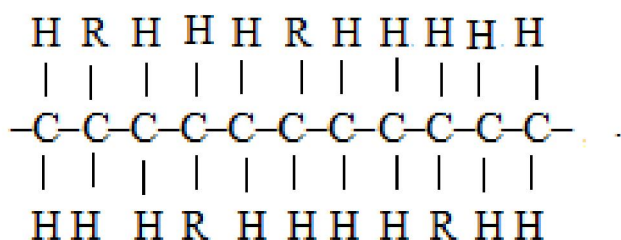
а не в довільному порядку, як у нерегулярному атактичному полімері:



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:



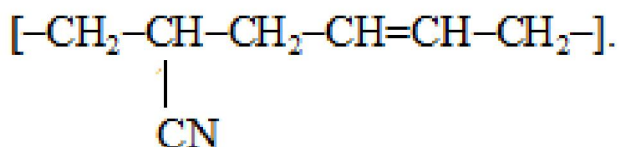
а у синдіотактичному полімері усі замісники регулярно розташовані по обидві сторони площини молекули:



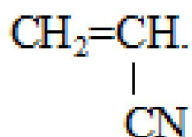
У процесі іонної полімерізації у перехідному комплексі мономер суворо орієнтується і фіксується у активного центра, що і є причиною регулярності будови полімерів, які утворюються. По механізму іонної полімерізації був синтезований натуральний каучук.

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 каучука



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.

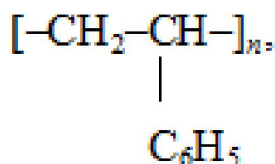
– Мономер повинен бути не менше, ніж біфункціональним, т.є. здатним утворювати два зв'язки.

– Якщо мономер біфункціональний, утворюється полімер лінійної будови; якщо три- і поліфункціональний – розгалужений або сітчастий.

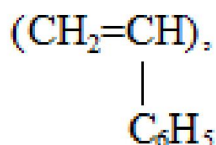
– Для зниження енергії активації необхідна присутність ініціаторів (або каталізаторів) або ж підведення енергії зовні (нагрівання, опромінювання).

– За невеликим виключенням у процесі реакції полімеризації не відбувається виділення побочних продуктів.

Склад елементарної ланки полімеру полістиролу

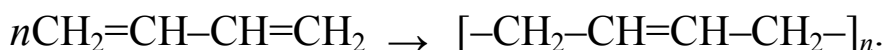


співпадає зі складом мономеру



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) каучука:



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 підбірають 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.

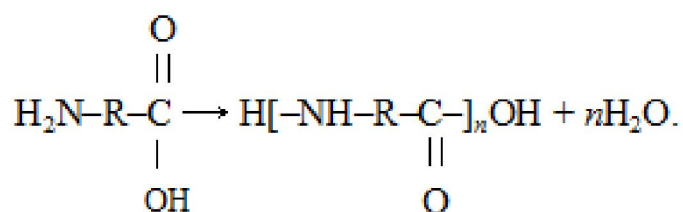
Ініціатори – це сполуки, які можуть утворювати вільні радикали, деякі з них належать до окисників, і під їх впливом утворюються пероксиди ненасичених мономерів, а вони і є джерелом вільних радикалів. Одночасно ініціатори повинні бути емульгаторами. Взагалі використовують перекисні сполуки, які розчиняються 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 утворення поперечних зв'язків між ланцюгам: так може утворитися полімер з підвищеною твердістю та зниженою розчинністю. Регуляторами можуть бути меркаптани, сірка, полісульфіди, карбон чотирьох-хлористий та ін.

Реакція середовища впливає на швидкість полімеризації, вихід полімера та його властивості. Це пояснюється тим, що швидкість розкладу таких каталізаторів, 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 каталізатора існує таке значення рН, при якому швидкість розкладу каталізатора 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:

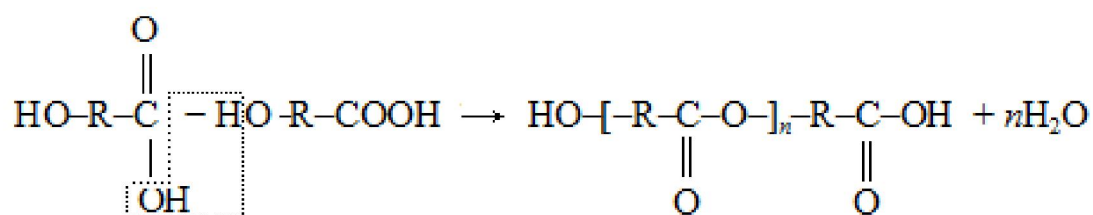
– Реакція протікає по ступінчастому механізму через стадії утворення димера, тримера, полімера. Молекулярна маса полімера зростає поступово.

– Реакція зворотня, рівноважна, підлягає принципу Ле-Шательє. Для одержання полімеру з високою молекулярною

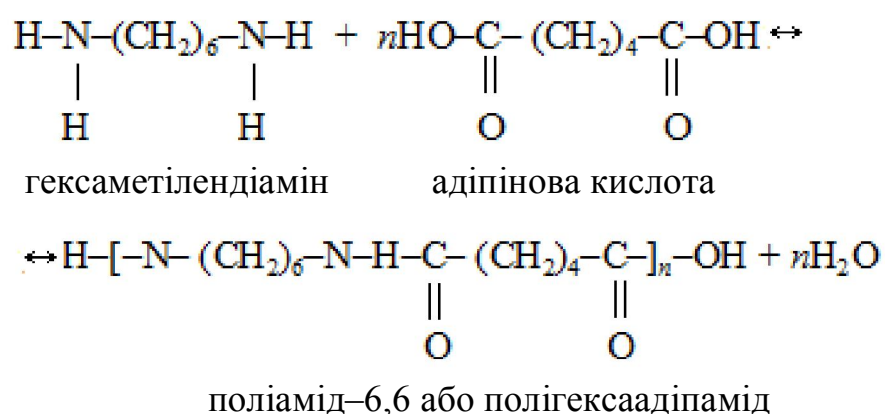
масою необхідно здвигати рівновагу вправо, що досягається усуненням зі сфери реакції низькомолекулярної речовини.

– Мономер повинен бути не менше ніж біфункціональним. Якщо мономер не багатофункціональний, полімер не утворюється. Для біфункціонального мономеру можливі два випадки:

1) в молекулу мономеру входять дві різні функціональні групи, здатні взаємодіяти між собою, наприклад, оксікислоти $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$, амінокислоти $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$. Реакція поліконденсації іде внаслідок взаємодії різних груп однієї молекули мономера. Нприклад, синтез поліефіру:



2) в молекулу мономеру входять дві однакові групи, наприклад, дікарбонові кислоти $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$, діаміни $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$, двохатомні спирти $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ 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 данної реакції число мономерів (1 або 2), реакція називається гомополіконденсацією. Якщо у реакції крім мономерів, необхідних для данної 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 мономеру 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 (термореактивний) або сітчастий полімер.

14.4 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 володів би 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. 14.3).

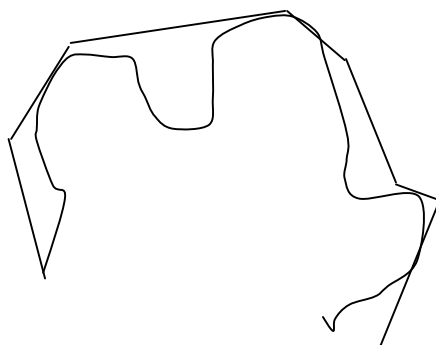


Рис. 14.3. Макромолекула та її сегменти

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. 14.3). 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.

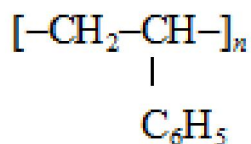
Гнучкість молекули полімеру залежить від наступних факторів хімічної будови:

– 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



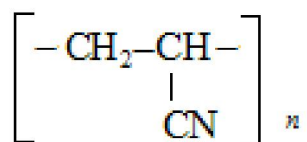
ведення гетероатому у ланцюг полімеру збільшує її гнучкість в ряду $O > N > S > C$;

– від розміру замісників. У полістиролу



ланцюг жорсткий, так як замісник $-C_6H_5$ 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 $[-\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-]_n$ ($\mu=3,7 \text{ D}$), полівінілхлорид $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ ($\mu_{\text{Cl}}=1,470 \text{ D}$) 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. 14.4).

Для полімерів існує поняття надмолекулярні структури – це будь-які структури, що утворюються у результаті різної укладки макромолекул одна відносно іншої.

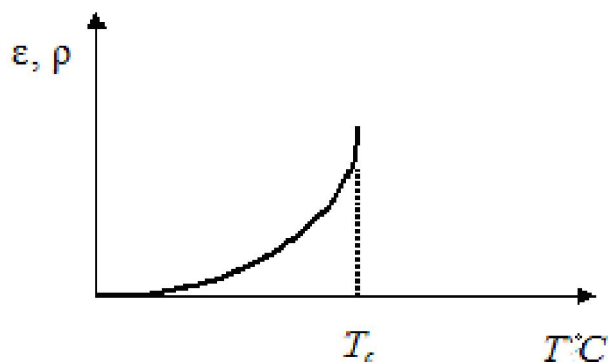


Рис. 14.4. Змінення властивостей аморфних полімерів з ростом температури:
ε – деформація; ρ – густина

У аморфних полімерів спостерігається тільки первинні елементи надмолекулярних структур: глобули і пачки (рис. 14.5; 1, 2).

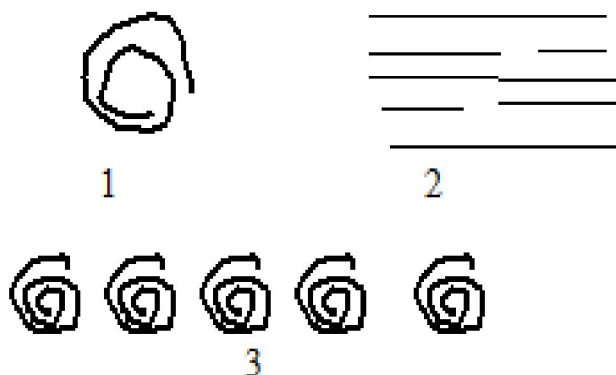


Рис. 14.5. Схематичне зображення структур: 1 – глобула; 2 – пачка;
3 – глобулярні кристали

Глобула складається з однієї макромолекули, що зкручена у хаотичний або в упорядкований клубок (видно в електронний мікроскоп). При контактуванні глобул можуть виникати полімолекулярні глобулярні структури (кристали) – ланцюги з окремих кульок (рис. 14.5; 3). У пачках по 10-15 макромолекул, вони орієнтовані паралельно (рис. 14.5; 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:

1. орієнтація макромолекул одна відносно іншої;
2. орієнтація ланок одного полімерного ланцюга відносно ланок іншого ланцюга (рис. 14.6):

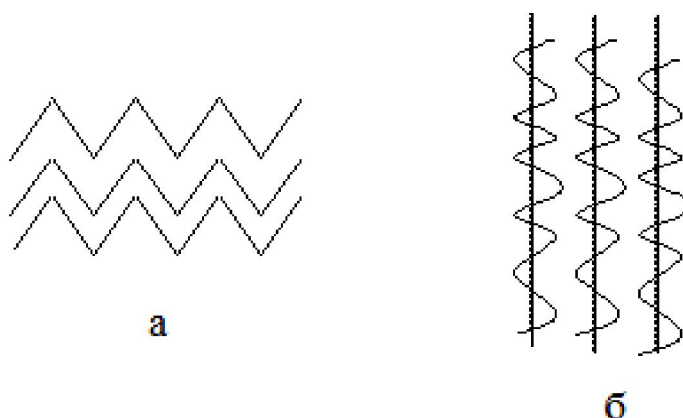


Рис. 14.6. Схема орієнтації ланцюгів полімера під час кристалізації:
а – в пачці; б – гвинтова структура

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 складуються у стрічки поворотом на 180° (рис. 14.7 а), тим самим зменшується загальна поверхня пачки. Стрічки накладаються одна на одну і утворюють пластини (рис. 14.7 б). Так утворюються одиничні кристали поліетилену. Існують і більш складні кристалічні полімерні утворення – сфероліти, коли кристалізація пачок йде від центра по радіусу (рис. 14.7 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

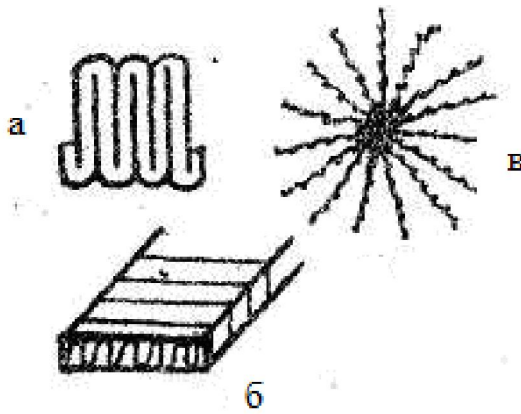


Рис. 14.7. Схеми кристалічних структур

пачка може відноситися до кристалічної і аморфної фази одночасно.

14.5 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 типам деформації полімерів. Один і той же полімер може переходити з одного фізичного стану в інший при зміні температури. Тому дуже зручно розглядати їх за допомогою термомеханічної кривої, яка відображає залежність деформації полімера ϵ від температури при постійній напрузі σ (рис. 14.8). Термомеханічна крива аморфного високополімеру ділиться на три ділянки, що відповідають трьом фізичним станам полімера.

І ділянка – *склоподібний стан полімерів* (рис. 14.8), 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:

$$\sigma = E \cdot \epsilon, \quad (14.2)$$

де σ – напруга;

ϵ – деформація;

E – модуль пружності.

Пружна деформація – це зворотня деформація, коли тіло повністю відновлює свою форму одразу після зняття навантаження.

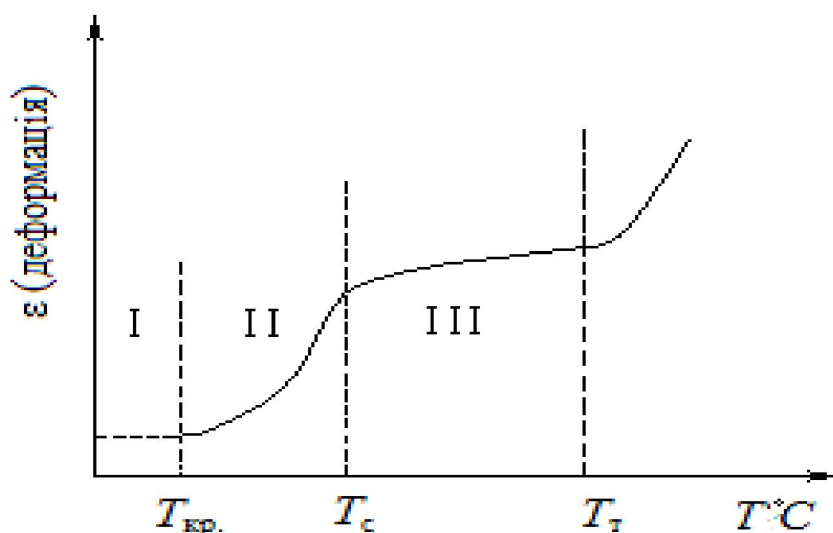
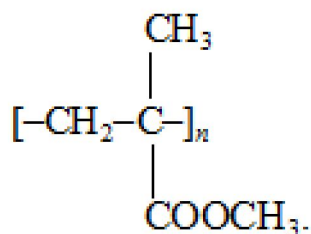


Рис. 14.8. Термомеханічна крива аморфного полімеру $\sigma = \text{const}$

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, плексиглас:



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 порівнянно невеликих напруг, які приложені. Виражається воно рівнянням подібним до закону Гука:

$$\sigma_{\text{ел}} = E_{\text{ел}} \cdot \epsilon_{\text{ел}}, \quad (14.3)$$

де величини σ , E , ϵ 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 τ . Після зняття напруги полімер не одразу відновлює свою довжину, а через час релаксації τ .

На графіку залежності деформування від напруги (рис. 14.9) криві навантаження та розвантаження не співпадають – утворюється петля гистерезису.

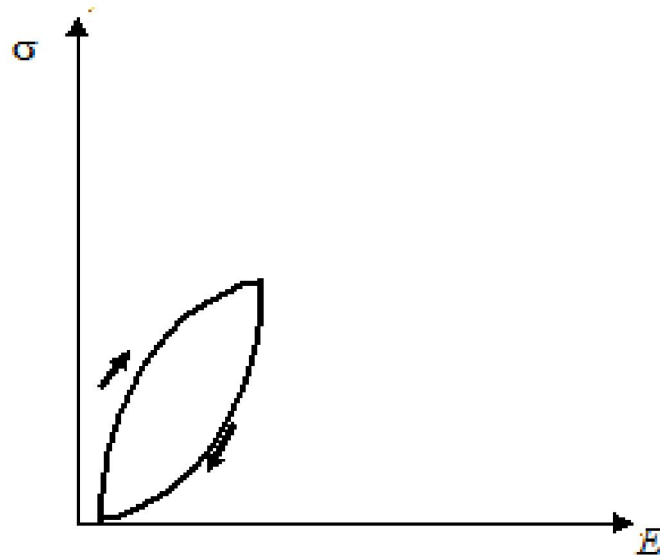


Рис. 14.9. Петля гистерезиса

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 напрузі, 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 нагрівнанні зменшує свою довжину внаслідок скручування молекул, а при охолодженні збільшує її внаслідок розпрямлення молекул (аномалія). У вискоеластичному стані при кімнатній температурі знаходяться каучуки.

III ділянка – *в'язко-текучий стан полімерів* (рис. 14.8), який характеризується рухомістю макромолекули як єдиного цілого і здатністю до пластичної незворотньої (остаточної) деформації. Даний стан притаманний тільки лінійним (але не зшитим) полімерам. Особливості в'язко-текучого стану полімерів :

1. висока в'язкість, що обумовлена великою молекулярною масою;

2. 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 вискоеластичний, називають температурою склування T_c , а температура, яка відповідає переходу з вискоеластичного у в'язко-текучий стан – температурою текучості T_t (рис. 14.10).

Температура, при якій відбувається крихке руйнування полімеру без деформування, називається температурою крихкості $T_{кр}$. Вона знаходиться у області склоподібного стану.

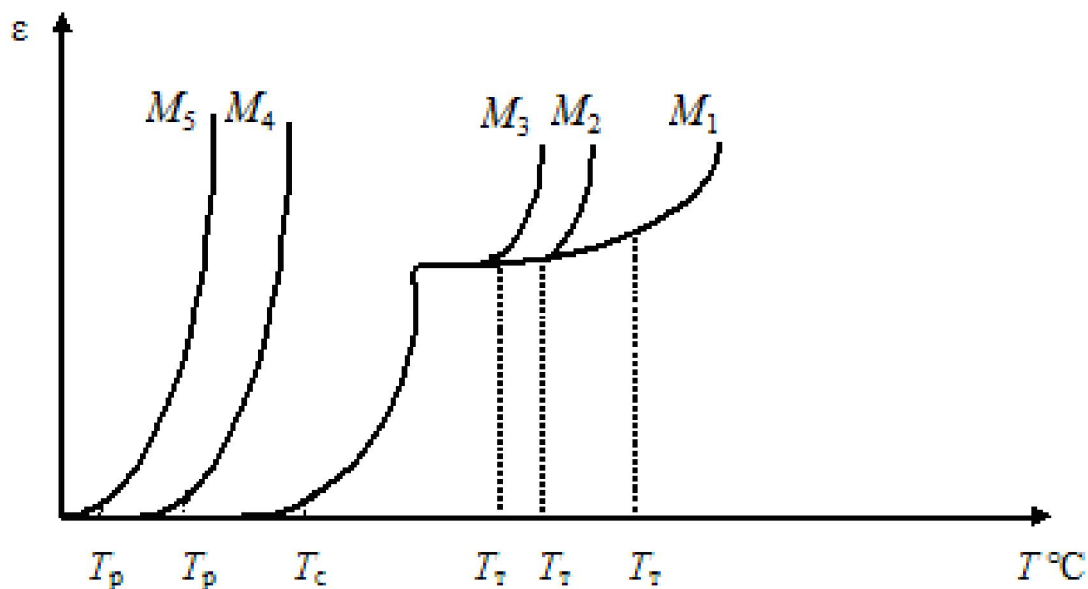


Рис. 14.10. Термомеханічні криві аморфних полімерів в залежності від молекулярної маси ($M_5 > M_4 > M_3 > M_2 > M_1$)

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 14.10).

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 $T_c = -70\text{ }^\circ\text{C}$, для полістиролу $T_c = +80\text{ }^\circ\text{C}$, для полівінілхлориду $T_c = +80\text{ }^\circ\text{C}$, для поліакрилонітрилу T_c вище температури розкладу, для полівінілового спирту $T_c = +80\text{ }^\circ\text{C}$, для поліаміду $T_{пл} = 130-160\text{ }^\circ\text{C}$.

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 прогрівні полімеру при температурах, близьких до $T_{пл}$.

Питання для самоконтролю

1. Що означають поняття: полімер, елементарна ланка полімеру, ступінь полімерізації, молекулярна маса полімеру?

2. Що таке гомополімер, сополімер, блоксополімер, прищеплений сополімер? Як відрізняються властивості кожного з вказаних типів сополімерів від властивостей гомополімерів?

3. Написати формули елементарних ланок наступних полімерів і молекул мономерів, з яких вони одержані: а) поліетилена; б) полівінілхлорида; г) поліаміда. Які функціональні групи входять до їх складу? Як відрізняється елементарна ланка полімера від молекули мономера?

4. Які фізичні стани спостерігаються у аморфних полімерів? У чому їх особливості?

5. Що таке термомеханічна крива і як вона дозволяє досліджувати властивості полімерів?

6. Як впливають молекулярна маса, жорсткість полімерного ланцюга і температура на вид термомеханічної кривої і на фізичний стан аморфного полімера?

7. Які типи полімерів існують в залежності від їх фізичного стану при кімнатній температурі?

8. Які фактори і яким чином впливають на гнучкість (жорсткість) ланцюга полімеру?

**Тестові завдання за змістовним модулем
«Високомолекулярні сполуки»**

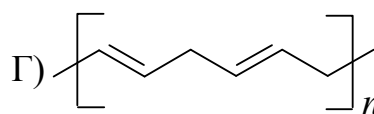
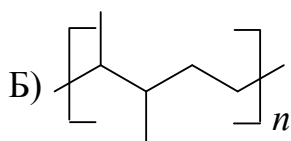
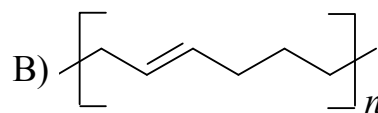
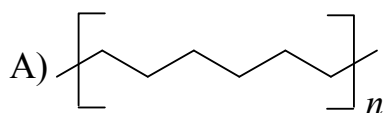
Виберіть літеру правильної відповіді

1. В РЕЗУЛЬТАТІ РЕАКЦІЇ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ ОТРИМУЮТЬ

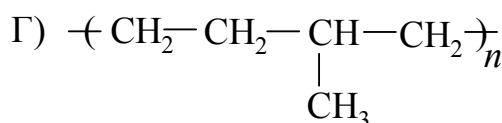
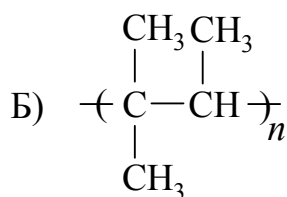
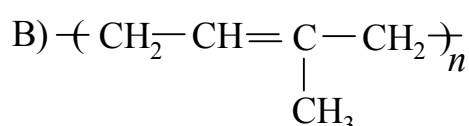
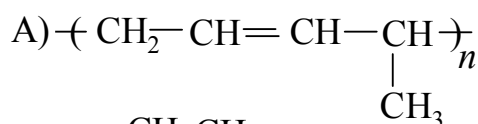
А. фенолформальдегідні смоли
Б. ізопреновий каучук

В. нітроцелюлозу
Г. поліпропілен

2. ФОРМУЛА, ЯКА ВІДОБРАЖУЄ БУДОВУ ПРОДУКТУ СУМІСНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ БУТЕН-2-ОНУ ТА ЕТИЛЕНУ



3. БУДОВА ПОЛІМЕРУ, ЯКИЙ УТВОРЮЄТЬСЯ ПРИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ 2-МЕТИЛБУТА-1,3-ДІЄНУ



4. В ЯКОСТІ ВИХІДНИХ СПОЛУК ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ ВИКОРИСТОВУЮТЬ

- | | |
|------------------------------------|---|
| А. етиленгліколь та гліцерол | В. етиленгліколь та оцтову |
| Б. гліцерол та терефталеву кислоту | Г. терефталеву кислоту та етиленгліколь |

5. ПОЛІМЕРОМ СИНТЕТИЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ Є

- | | |
|-------------|-----------------|
| А. крохмаль | В. целюлоза |
| Б. глікоген | Г. поліпропілен |

6. НАЗВА МОНОМЕРУ, ПОЛІМЕРИЗУЮЧИ ЯКИЙ МОЖНА ЗДОБУТИ ПОЛІМЕР БУДОВИ



- | | |
|-------------|-----------------|
| А. етилен | В. бут-2-ен |
| Б. бут-1-ен | Г. бут-1,3-дієн |

7. СМОЛОПОДІБНІ СПОЛУКИ УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ ФЕНОЛУ З

1. формальдегідом
2. хлорангідридом оцтової кислоти
3. ацетальдегідом
4. адипіновою кислотою

ПРАВИЛЬНО:

- А. 1, 2
Б. 2, 3
В. 1, 3
Г. 1, 2, 4

ЛІТЕРАТУРА

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія. – Київ, Ірпінь: ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. – Л.: Хімія, 1981. – 704 с.
3. Корчинський Г. А. Хімія. – Вінниця: «Поділля-2000», 2002. – 525 с.
4. Басов В. П., Родіонов В. М. Хімія. – К.: Каравела, 2004. – 329 с.
5. Кириченко В. І. Загальна хімія. – К.: Вища шк., 2005. – 639 с.
6. Вдовенко О. П. Загальна хімія – Вінниця: Нова Книга, 2005. – 288 с.
9. Лучинский Г. П. Курс химии. – М.: Высшая школа, 1985. – 415 с.
10. Хоботова Е. Б., Маракіна Л. Д. Конспект лекцій по дисципліні «Хімія». Раздел «Поверхностные явления. Дисперсные системы» – Харьков: ХНАДУ, 2004. – 58 с.
11. Хоботова Е. Б., Нікітін В. І. Пакети тестів за окремими заліковими модулями дисципліни «Хімія» / Навчальний посібник. – Харків: ХНАДУ, 2008. – 292 с.
10. Гриценко А. В., Хоботова Е. Б., Маракіна Л. Д., Гнилицька А. І. Методичні вказівки до самостійної роботи з хімії. Розділ «Основи хімії неорганічних в'язучих речовин» – Харків: ХГАДТУ, 2000. – 35 с.
11. Слободяник М. С., Улько Н. В., Бойко К. М., Самойленко В. М. Загальна та неорганічна хімія – К.: Либідь, 2004. – 334 с.
12. Улько Н. В., Бойко К. М., Самойленко В. М. Загальна та неорганічна хімія – К.: Либідь, 2004. – 334 с.
13. Позднякова О. І. Електрохімічні процеси у виробництві та експлуатації автомобілів: Конспект лекцій. – Харків: ХНАДУ, 2003. – 85 с.

ДОДАТОК

Таблиця А1

Стандартні електродні потенціали при 25 °С

Електрод	Електродна реакція	E° , В
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045
K^+/K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,925
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,906
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,714
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,363
Be^{2+}/Be	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,847
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,180
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,250
Mo^{3+}/Mo	$\text{Mo}^{3+} + 3e = \text{Mo}$	-0,20
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,00
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,337
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0,521
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,7991
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,854
Pd^{2+}/Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	+0,987
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,498

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1 ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА	4
1.1 Періодичний закон и таблиця Д. І. Менделєєва	4
1.2 Закон Мозлі	5
1.3 Енергія іонізації та спорідненість до електрона	8
1.4 Електронегативність	10
Питання для самоконтролю	11
Тестові завдання за змістовним модулем «Періодичний закон і періодична система Д. І. Менделєєва»	11
2 БУДОВА АТОМА	13
2.1 Основні положення квантової механіки	13
2.2 Постулати Бора	15
2.3 Поняття про квантові числа, орбіталь, енергетичний рівень і підрівень	17
2.4 Електронні та електронно-графічні формули	21
2.5 Будова ядра атома	23
Питання для самоконтролю	23
Тестові завдання за змістовним модулем «Будова атома»	24
3 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК	25
3.1. Поняття про хімічний зв'язок	25
3.2 Методи опису хімічного зв'язку	26
3.3 Типи хімічного зв'язку	26
3.4 Кристалічний і аморфний стан речовини	34
Питання для самоконтролю	36
Тестові завдання за змістовним модулем «Хімічний зв'язок»	36
4 ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА ХІМІЧНА РІВНОВАГА	38
4.1 Швидкість хімічної реакції. Закон дії мас	38
4.2 Каталіз	42
4.3 Ланцюгові реакції	45
4.4 Теорія горіння. Межі займання газової суміші	48
4.5 Хімічна рівновага	55
Питання для самоконтролю	59
Тестові завдання за змістовним модулем «Хімічна кінетика та хімічна рівновага»	59

5 ТЕОРІЯ РОЗЧИНІВ	61
5.1 Способи вираження концентрації розчинів	61
5.2 Теорія електролітичної дисоціації	64
5.3 Водневий і гідроксильний показники	68
5.4 Гідроліз солей	70
Питання для самоконтролю	74
Тестові завдання за змістовним модулем «Теорія розчинів»	74
6 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ	76
6.1 Будова металів	76
6.2 Загальна характеристика металів	78
6.3 Фізичні властивості металів	79
6.4 Хімічні властивості металів	80
6.5 Витіснювальний ряд металів	81
6.6 Способи отримання металів	82
Питання для самоконтролю	84
Тестові завдання за змістовним модулем «Фізико-хімічні властивості металів»	84
7 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ	86
7.1 Поняття окиснення, відновлення, ступінь окиснення	86
7.2 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій методом електронного балансу	88
Питання для самоконтролю	89
Тестові завдання за змістовним модулем «Окисно-відновні реакції»	90
8 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ	92
8.1 Утворення подвійного електричного шару в системі метал-розчин	92
8.2 Стандартний водневий електрод	94
8.3 Формула Нернста	94
8.4 Гальванічні елементи. Електрорушійна сила	95
8.5 Концентраційні і термогальванічні елементи	98
Питання для самоконтролю	99
Тестові завдання за змістовним модулем «Електрохімічні властивості металів»	99
9 ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ	101
9.1 Класифікація хімічних джерел струму	101
9.2 Первинні елементи	101

9.3 Акумулятори	105
9.4 Паливні елементи	112
Питання для самоконтролю	114
Тестові завдання за змістовним модулем «Хімічні джерела струму»	114
10 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ	117
10.1 Класифікація корозійних процесів	117
10.2 Хімічна корозія	119
10.3 Електрохімічна корозія	123
10.4 Методи захисту металів від корозії	128
Питання для самоконтролю	135
Тестові завдання за змістовним модулем «Корозія металів»	136
11 ЕЛЕКТРОЛІЗ СОЛЕЙ	138
11.1 Послідовність розрядки іонів на електродах	138
11.2 Практичне застосування електролізу	140
11.3 Закони Фарадея	143
Питання для самоконтролю	144
Тестові завдання за змістовним модулем «Електроліз солей»	145
12 ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ	147
12.1 Поняття про дисперсні системи і їхня класифікація	147
12.2 Методи одержання дисперсних систем	150
12.3 Методи очищення колоїдних розчинів	155
12.4 Молекулярно-кінетичні й оптичні властивості дисперсних систем	156
12.5 Поверхневі явища і сорбція	158
12.6 Змочування	171
12.7 Когезія й адгезія	174
12.8 Електричні властивості дисперсних систем. Електрокінетичні явища	175
12.9 Агрегативна і кінетична стійкість колоїдних систем	179
12.10 Коагуляція і стабілізація колоїдних систем	181
12.11 Гелі і структуровані системи	183
12.12 Мікрогетерогенні системи	188
12.13 Системи з газоподібним дисперсійним середовищем	195

Питання для самоконтролю	198
Тестові завдання за змістовним модулем «Дисперсні системи»	198
13 ОСНОВИ ХІМІЇ НЕОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН	200
13.1 В'яжучі речовини та їх основні признаки	200
13.2 Повітряні в'яжучі речовини	201
13.3 Гідравлічні в'яжучі речовини	206
13.4 Коррозія бетону та методи боротьби з нею	214
13.5 Магнезіальні в'яжучі речовини	217
Питання для самоконтролю	218
Тестові завдання за змістовним модулем «Основи хімії неорганічних в'яжучих речовин»	219
14 ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ	221
14.1 Хімічна будова полімерів	221
14.2 Класифікація полімерів	223
14.3 Методи синтезу полімерів	227
14.4 Фізико-хімічні властивості полімерів	238
14.5 Фізичні стани аморфних полімерів. Термомеханічні криві	243
Питання для самоконтролю	248
Тестові завдання за змістовним модулем «Високомолекулярні сполуки»	249
ЛІТЕРАТУРА	251
ДОДАТОК	252