

Міністерство освіти і науки України
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-
ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ

Е.Б. ХОБОТОВА

ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Частина 1
Загальна хімія

Підручник

Харків
ХНАДУ
2023

ВСТУП

Значення хімії в житті людини дуже важко переоцінити, адже ці процеси оточують нас всюди. Хімія відіграє важливу роль у науково-технічному прогресі. Вона знайшла застосування у всіх галузях науки, техніки і виробництва. На основі хімічних знань розробляються нові технології. Сьогодні хімічна і нафтохімічна промисловість – одні з найбільш значущих галузей економіки, і це говорить про те, що хімічні процеси і знання про них грають важливу роль у суспільстві. Хімія забезпечує переробку корисних копалин у цінні продукти, має значний вплив на продуктивність сільськогосподарського виробництва. Не менш значною є роль хімії у розробці нових видів будівельних матеріалів.

Насправді хімія є системно-утворювальним фактором сучасного суспільства. Існування людства наразі немислиме без хімії та різноманітних продуктів і матеріалів, які одержують за допомогою хімічних технологій. Техносфера усе швидше насичується продуктами хімічного виробництва. Тому зростає цінність хімічних знань.

Дисципліна «Загальна та неорганічна хімія» є однією з основних хімічних дисциплін, яка створює основи для подальшого вивчення інших курсів хімічного профілю. Метою освоєння дисципліни «Загальна та неорганічна хімія» є оволодіння студентами теоретичними основами загальної та неорганічної хімії, хімії елементів, формування елементарних навичок роботи в хімічній лабораторії та оволодіння технікою лабораторних досліджень.

Завданнями вивчення дисципліни «Загальна та неорганічна хімія» є формування знань із загальнотеоретичних питань загальної та неорганічної хімії, про властивості елементів та їх сполук; вироблення хімічного мислення на основі теоретичних уявлень, законів та понять загальної та неорганічної хімії; навчання техніки поводження з речовиною, реактивами та приладами; навчання навичкам експериментальної роботи, закріплення та поглиблення на практиці отриманих теоретичних знань; розвиток досвіду самостійної науково-дослідної роботи,

навичок спостереження, узагальнення та обробки експериментальних даних.

Підручник складено відповідно до Силабусу з дисципліни «Загальна та неорганічна хімія» для бакалаврів, які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», кваліфікація «Бакалавр з хімічних технологій в будівництві».

Підручник «Загальна та неорганічна хімія» спрямований на отримання студентами знань з основних понять та законів загальної хімії, будови атома та періодичного закону Д.І. Менделєєва, основ будови молекул і хімічного зв'язку. Приділяється увага основним закономірностям перебігу хімічних процесів, основам хімічної кінетики і хімічної рівноваги, факторам, що впливають на швидкість хімічних реакцій.

Великий розділ дисципліни присвячений вивченню теорії розчинів, їх основних фізико-хімічних властивостей: механізмам утворення розчинів, процесам електролітичної дисоціації, кислотності розчинів, гідролізу солей.

Широко представлені основи електрохімії: окисно-відновні реакції, електрохімічні властивості металів, хімічні джерела струму, корозія металів та методи захисту металів від корозії, процеси електролізу.

У розділі «Комплексні сполуки» розглянуті основні положення координаційної теорії і властивості комплексів.

Підручник містить приклади розв'язання типових задач і завдань різного рівня складності. Студенти мають можливість самостійно підготуватися до практичних занять при використанні теоретичного матеріалу і питань для самоперевірки.

При підготовці підручника використано багато робіт, частина з них наведена у переліку літератури.

Підручник ґрунтується на науково-методичних розробках кафедри, які створені при впровадженні кредитно-трансферної системи навчання.

Розділ 1

БУДОВА АТОМА

1.1 Моделі будови атома

Модель будови атома за Дж. Томпсоном. Перша модель будови атома (статична) була сформульована у 1903 р. англійським фізиком Дж. Томпсоном. За цією моделлю позитивний заряд атома рівномірно розподілений в його об'ємі та нейтралізований електронами, які вкраплені у позитивну сферу. Однак статична модель не пояснювала деякі експериментальні результати.

Планетарна (ядерна) модель будови атома за Е. Резерфордом. Згідно ядерній моделі англійського фізика Е. Резерфорда (1911 р.) атом складається з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів (e), які обертаються навколо нього. Внаслідок обертання електронів навколо ядра виникає відцентрова сила, яку врівноважують сили електростатичного притягання електронів до ядра.

До часу відкриття ядра атому Резерфордом були відомі тільки дві частинки: протон (p) та електрон (e). В 1932 р. Чедвіком було відкрито нейтрон (n), після чого було остаточно з'ясовано будову ядра атому. За теорією, запропонованою у 1932 р. Іваненко та Гаппоном, до будови атомного ядра входять протони та нейтрони, які мають загальну назву *нуклони*. Основні характеристики цих елементарних частинок наведені у таблиці 1.1.

Абсолютна маса атому надзвичайно мала, тому її зазвичай виражають у відносних атомних одиницях. Під відносною масою елементу розуміють відношення маси атому до $1/12$ маси атому Карбону ^{12}C . Це відповідає 1 а.о.м.

Як видно з таблиці 1.1 маса e майже у 1840 разів менша від маси протона та нейтрона. Тому маса атому A практично дорівнює сумі мас протонів Z та нейтронів N , які зветься нуклонами:

$$A = Z + N, \text{ звідки } N = A - Z$$

Основні характеристики елементарних частинок

Найменування частинок	Символ	Число частинок			Маси частинок		Заряд частинок, Кл
		p	n	e	кг	відносні а.о.м.	
електрон	${}^0_{-1}e$	–	–	1	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,000549	$1,602 \cdot 10^{-19}$
протон (ядро атома Н)	1_1p	1	–	–	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$1,602 \cdot 10^{-19}$
нейтрон	1_0n	–	1	–	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008665	0
α -частинка (ядро атома He)	${}^4_2\text{He}$	2	2	–	–	4,001488	$3,204 \cdot 10^{-19}$

Наприклад, атом Si має $Z = 14$ і $A = 28$, тому

$$N = 28 - 14 = 14.$$

Теорія Н. Бора. Данський фізик Нільс Бор застосував до планетарної моделі будови атома положення квантової механіки про дискретність електромагнітного випромінювання: енергія випромінюється певними порціями – фотонами або квантами. Теорія будови атома Бора базується на двох положеннях:

1. При обертанні електрона навколо ядра він знаходиться на стаціонарних орбітах без випромінювання енергії.

2. При переході з однієї орбіти на іншу більш віддалену електрон поглинає енергію або випромінює квант енергії при переході з дальньої орбіти на ближню до ядра. Квант енергії дорівнює:

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

де h – стала Планка ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с);

ν – частота випромінювання, с^{-1} ;

E_2 та E_1 – енергія електрона на відповідних орбітах, Дж.

Основні положення квантової механіки. Особливості поведінки мікорочастинок обумовлені малими масами і великими швидкостями руху. Основні положення квантової механіки:

1. *Положення Планка про дискретність* (1900 р.): Енергія випромінюється і поглинається окремими порціями (квантами). Енергія квантів пропорційна частоті коливань світла, що випромінюється:

$$E = h\nu.$$

2. Мікорооб'єкти виявляють властивості частинки або властивості хвилі. Тобто мають *корпускулярно-хвильову двоїтість*. Прирівняємо вирази енергії за рівняннями Ейнштейна та Планка:

$$mc^2 = h\nu,$$

де m – маса частинки;
 c – швидкість світла ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Оскільки довжина хвилі електромагнітного коливання λ та його частота ν зв'язані співвідношенням $\lambda\nu = c$, то $\nu = \frac{c}{\lambda}$, тоді $mc^2 = \frac{hc}{\lambda}$ та $\lambda = \frac{h}{mc}$. Дана залежність підтверджує, що фотон проявляє одночасно властивості частинки і хвилі.

3. *Принцип невизначеності Гейзенберга* (1927 р.): неможливо одночасно визначити положення частинки та її швидкість:

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m},$$

де Δv – неточність вимірювання швидкості частинки;
 Δx – неточність вимірювання її координати.

4. *Рівняння Шредінгера* пов'язує хвильову функцію Ψ (пси), яка характеризує хвильові властивості мікрочастинок, з їх потенційною енергією U та повною енергією E :

$$H\Psi = E\Psi,$$

де H – оператор Гамільтона, який виражає всі математичні дії, які здійснюються над хвильовою функцією Ψ .

Ψ^2 характеризує імовірність знаходження мікрочастинки у даній точці атомного простору. Область об'єму атому, в якій імовірність знаходження електрона максимальна, називають *атомною орбіталлю*.

1.2 Квантові числа

Внаслідок розв'язання рівняння Шредінгера обчислюють хвильові функції або атомні орбіталі, кожен з яких характеризується набором квантових чисел: головного n , орбітального l , магнітного m і спінового m_s .

Головне квантове число n визначає загальну енергію електрона на даній орбіті, енергію зв'язку електрона з ядром і розміри електронної хмари. Головне квантове число може бути виражене будь-яким цілим числом від 1 до ∞ . Для елементів періодичної системи у нормальному стані $n=1-7$. Під головним квантовим числом, рівним ∞ , мають на увазі, що атому надана енергія, достатня для повного відриву електрона від ядра (іонізація атома). Значення $n=1$ відповідає найнижчому енергетичному рівневі, позначається буквою K ; значення $n=2$ – енергетичному рівню L ; значення $n=3$ енергетичному рівневі M і т. д.

Побічне квантове число характеризує різний енергетичний стан електронів на даному рівні, визначає форму електронної хмари, її монолітність, розриви або ортогональність, а також орбітальний момент – кількість руху електрона M під час його обертання навколо ядра.

s -Орбіталь має сферичну форму, p -орбіталі мають форму гантелі, d - та f -орбіталі мають більш складні форми (рис. 1.1).

Для багатоелектронних атомів енергія електронів залежить як від головного, так і від орбітального квантового числа. В останньому випадку залежність багато менша. Енергія електрону зростає із збільшенням орбітального квантового числа, наприклад, $E_s < E_p < E_d$.

Магнітне квантове число m визначає орієнтацію електронної хмари у просторі відносно напрямку зовнішнього магнітного поля. Значення m залежить від орбітального числа і змінюється в межах $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$. Наприклад, якщо $l=2$, то магнітне квантове число набуває значень $-2, -1, 0, +1, +2$, всього п'ять можливих розміщень електронної хмари відносно системи координат. Число значень m дорівнює $2l+1$.

s -Стану відповідає одна атомна орбіталь: $l=0, m=0$.

p -Стану відповідає 3 атомних орбіталі: $l=1, m=-1, 0, +1$.

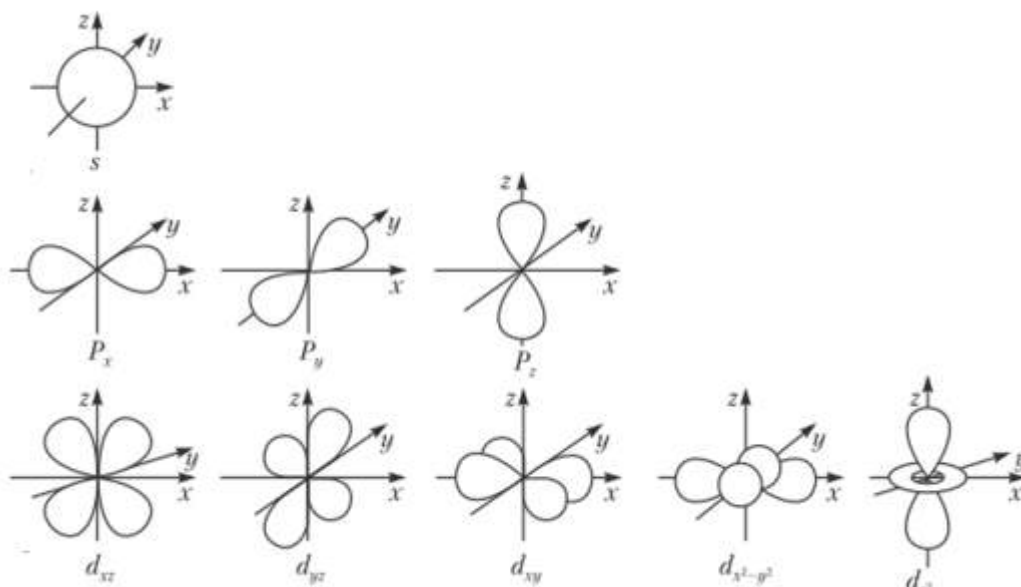


Рис. 1.1. Форми атомних орбіталей

Гантелеподібні p -орбіталі розміщені вздовж осей x (p_x), y (p_y) і z (p_z).

d -Стану відповідають 5 атомних орбіталей, для яких $l=2$, $m = -2, -1, 0, +1, +2$. d -Орбіталі які орієнтовані вздовж осей координат, позначають $d_{x^2-y^2}$ та d_{x^2} , а d -орбіталі орієнтовані лопастями між осями – d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} (рис. 1.1).

Максимальну електронну ємність і число комірок на підрівнях можна представити наступним чином:

Підрівень	s	p	d	f
Максимальна ємність	2	6	10	14
Число комірок	1	3	5	7

Орбіталі з однаковою енергією називають виродженими. При відсутності зовнішнього магнітного поля p -орбіталі трикратно вироджені, d -орбіталі – п'ятикратно вироджені.

Число можливих орбіталей, що визначаються квантовими числами n , l , m для кожного енергетичного рівня дорівнює квадрату головного квантового числа n^2 .

Спінове квантове число m_s характеризує власний внутрішній рух електрона. Спіновий момент зумовлений

обертанням електрона навколо власної осі в той або інший бік. Спінове число має два значення: $+\frac{1}{2}$ і $-\frac{1}{2}$.

Для обчислення числа електронів слід враховувати, що кожна орбіталь містить 2 електрони, які відрізняються значеннями m_s , тобто число електронів на енергетичному рівні дорівнює $2n^2$ (таблиця 1.2).

1.3 Порядок заповнення атомних орбіталей

Розподіл електронів в атомах визначають наступні основні положення: 1) принцип Паулі; 2) принцип найменшої енергії; 3) правила Клечковського; 4) правило Хунда; 5) правило симетрії.

1) *Принцип Паулі*: в атомі не може бути двох і більше електронів, що характеризуються однаковим значенням всіх чотирьох квантових чисел. Так, наприклад, електрони з однаковими квантовими числами n , l і m повинні обов'язково розрізнятися спінами.

Підрівень розділяють на квантові комірки (енергетичні стани). Число комірок у кожному підрівні визначається числом можливих значень l , тобто $2l+1$. Комірка позначається квадратом, а напрямок спіну електрона – стрілкою. Електрони, що обертаються в одному напрямку, називають електронами з паралельними спінами і зображують стрілками $\downarrow\downarrow$, електрони, що обертаються в протилежних напрямках, характеризуються антипаралельними спінами і позначаються протилежно спрямованими стрілками $\downarrow\uparrow$. Згідно з принципом Паулі, в енергетичній комірці може бути 1 або максимально 2 електрони з протилежними спінами.

2) *Принцип найменшої енергії*. В атомі кожен електрон прагне зайняти положення, що відповідає мінімальному значенню енергії і найбільшому його зв'язку з ядром. Послідовність заповнення енергетичних рівнів і підрівнів в атомі електронами відбувається в відповідності з цим принципом найменшої енергії.

3) *Перше правило Клечковського*: Енергія електрона в основному визначається головним n і орбітальним l квантовими числами, тому заповнення електронами квантових підрівнів

Таблиця 1.2

Квантовий стан електронів, ємкість енергетичних рівнів та підрівнів

Енергетичний рівень		Енергетичний підрівень		Значення m_s	Число орбіталей		Максимальне число електронів	
Літерні позначення	Числові значення	Значення l	Тип орбіталі		на підрівні $2l+1$	на рівні n^2	на підрівні $2(2l+1)$	на рівні $2n^2$
<i>K</i>	1	0	<i>s</i>	0	1	1	2	2
<i>L</i>	2	0	<i>s</i>	0	1	4	2	8
		1	<i>p</i>	-1, 0, +1	3		6	
<i>M</i>	3	0	<i>s</i>	0	1	9	2	18
		1	<i>p</i>	-1, 0, +1	3		6	
		2	<i>d</i>	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
<i>N</i>	4	0	<i>s</i>	0	1	16	2	32
		1	<i>p</i>	-1, 0, +1	3		6	
		2	<i>d</i>	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
		3	<i>f</i>	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7		14	

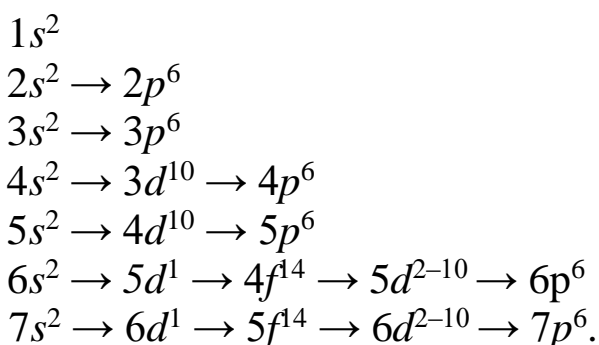
відбувається в порядку збільшення суми чисел $(n+l)$. Тобто кожен подальший електрон займає вільну атомну орбіталь з найменшою енергією (найменшим значенням суми $(n+l)$ серед можливих для електрона варіантів), це відповідає його міцному зв'язку з ядром і забезпечує стійкий стан атома.

Друге правило Клечковського: Для двох підрівнів з однаковою сумою $(n+l)$, першим заповнюється підрівень з меншим значенням головного квантового числа n , тобто першим заповнюється підрівень ближчого до ядра рівня. Для визначення послідовності заповнення електронами атомних орбіталей, розміщених, наприклад, на підрівнях $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 3d$, обчислюють енергію кожної атомної орбіталі згідно суми $(n+l)$ (таблиця 1.3). Користуючись правилами Клечковського визначимо послідовність заповнення електронами атомних орбіталей: $1s^2 \rightarrow 2s^2 \rightarrow 2p^6 \rightarrow 3s^2 \rightarrow 3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4p^6 \rightarrow 5s^2 \rightarrow 4d^{10} \rightarrow 5p^6 \rightarrow 6s^2 \rightarrow 5d^1 \rightarrow 4f^{14} \rightarrow 5d^{2-10} \rightarrow 6p^6 \rightarrow 7s^2 \rightarrow 6d^1 \rightarrow 5f^{14} \rightarrow 6d^{2-10} \rightarrow 7p^6$.

Послідовність заповнення атомних орбіталей

Підрівень	1s	2s	2p	3s	3p	3d
Сума (n+l)	1+0=1	2+0=2	2+1=3	3+0=3	3+1=4	3+2=5
Послідовність заповнення атомних орбіталей	1	2	3	4	5	6
	$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d$					

Дійсно, якщо показати складену за правилами Клечковського електронну схему у вигляді таблиці, в якій кожен новий ряд починається з нового рівня, то ця таблиця віддзеркалюватиме періодичну систему:



4) *Правило Хунда*: електрони заповнюють атомні орбіталі енергетичного підрівня таким чином, щоб абсолютне значення сумарного спіна було максимальним. Так, наприклад, якщо в трьох *p*-комірках необхідно розподілити три електрони, то вони будуть розташовуватися кожен в окремій комірці: $\uparrow \uparrow \uparrow$ – у цьому випадку сумарний спин дорівнює $3/2$, тобто $\sum s = +1/2 + 1/2 + 1/2 = +3/2$, але не так $\downarrow \uparrow \downarrow$ – коли сумарний спин $\sum s = +1/2 - 1/2 + +1/2 = +1/2$.

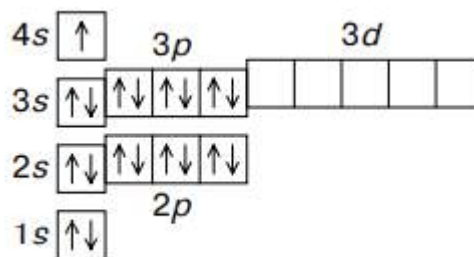
Електронні формули атомів зображають розподіл електронів в атомах за енергетичними рівнями. У цих формулах цифрою позначають номер енергетичного рівня (електронного шару), літерою – номер підрівня, індекс праворуч зверху показує число електронів на підрівні.

Наприклад, електронна формула Калію з номером 19 має вигляд: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

Згідно з першим правилом Клечковського у Калію заповнюється електроном *4s*-орбіталь, для якої $n+l = 4+0=4$, а

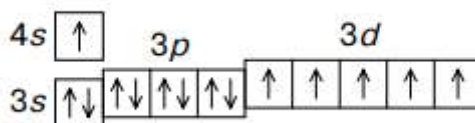
3d-орбіталі залишаються вільними, тому що для них $n+l = 3+2=5$.

Електронно-графічна формула Калію має вигляд:



5) *Правило симетрії*: Електронна конфігурація повністю та наполовину заповнених електронами підрівнів має високу енергетичну стійкість, тому реалізація таких конфігурацій більш ймовірна, ніж конфігурацій з незавершеними підрівнями.

Утворення симетричних електронних конфігурацій можливе за рахунок проскоку електрона з одного енергетичного рівня на інший близький за енергією. Перехід електрона приводить до зменшення енергії атома. Прикладами проскоку електронів є їх перехід з 5s- на 4d-орбіталі для атомів Мо, Аg та Rд, с 4s- на 3d-орбіталі для атомів Сr та Сu. Наприклад, для Сr електронна формула зовнішніх шарів повинна бути $4s^23d^4$, однак внаслідок переходу електрона с 4s- на 3d-орбіталь утворюється енергетично вигідна електронна конфігурація з наполовину заповненим 3d-підрівнем $4s^13d^5$. Електронно-графічна формула має вигляд:



Електронна формула зовнішніх шарів атому Купруму має вигляд $3d^{10}4s^1$ з повністю заповненим 3d-підрівнем.

Завдання для самоконтролю

1. Які основні положення планетарної моделі будови атома за Резерфордом?
2. Які переваги та недоліки теорії Бора?

3. В чому полягають основні положення квантової механіки?
4. Що характеризують квантові числа?
5. Які частинки є структурними одиницями ядер атомів? Якою масою і яким зарядом вони характеризуються?
6. Які види атомних орбіталей існують?
7. Вкажіть порядок заповнення енергетичних рівней після $5s$.
8. Напишіть електронну формулу атому Ванадію.
9. Визначити квантові числа та навести графічне зображення валентних електронів для Фосфору.
10. Назвати елемент і охарактеризувати його хімічні властивості за електронною будовою атома, валентні електрони якого $5s^2 4d^{10}$.
11. Яка маса, точні розміри атома Кобальту (гексагональна решітка Γ -12), молярний та атомний об'єми, якщо щільність $\rho_{Co} = 8,33 \text{ г/см}^3$?

Розділ 2

ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

2.1 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.

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 елемента).

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).

Періоди – це горизонтальні ряди елементів періодичної системи, в яких властивості елементів змінюються від типових металічних до виражених неметалічних. У період об'єднані елементи з однаковим числом заповнених енергетичних рівнів. Номер періоду дорівнює значенню головного квантового числа зовнішнього енергетичного рівня.

Три перші періоди – малі періоди – однорядні (2, 8 елементів). У елементів малих періодів заповнюється електронами лише зовнішній енергетичний рівень.

Останні періоди – великі (IV, V – по 18 елементів, VI – 32 елементи – найбільший, VII – незавершений). У елементів великих періодів заповнюються електронами підрівні

зовнішнього, передзовнішнього та третього зовні енергетичних рівнів

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. Наростання неметалічних властивостей елементів в періодах обумовлене зростанням заряду ядра і появою електрона у зовнішньому енергетичному рівні, що стабілізує енергетичний рівень. Внаслідок цього зменшується здатність атомів віддавати електрони та зростає можливість приєднувати їх.

Групи – це вертикальні стовпці періодичної системи, які містять елементи, схожі за хімічними властивостями. Причиною цього є електронна аналогічність представників груп. Групи діляться на головні і побічні підгрупи. Всі елементи побічних підгруп – метали. Головні підгрупи починаються елементами малих періодів. Побічні підгрупи починаються елементами великих періодів.

Існування в одній групі елементів головної та побічної підгруп, які відрізняються за хімічними властивостями, зумовлене наявністю у атомів елементів однакового числа валентних електронів. У цьому полягє фізичний зміст номера групи.

У кожній головній підгрупі з ростом заряду ядра металічні властивості елементів зростають, що обумовлене зростанням радіусу атома і меншим утриманням зовнішніх електронів ядром.

Таким чином, зміна електронної конфігурації атомів елементів у періоді зумовлює зменшення металічних та збільшення неметалічних властивостей, а збільшення числа енергетичних рівнів у групі спричиняє підсилення металічних властивостей елементів. Тому елементи, розміщені у періодичній системі по діагоналі, найбільш схожі за хімічними властивостями.

Сімейства елементів виділяють в залежності від того, який енергетичний підрівень заповнюється електронами останнім. Існує 4 сімейства: s -, p -, d - і f -елементів.

Сімейство *s*-елементів включає елементи, у яких заповнюється електронами *s*-підрівень зовнішнього енергетичного рівня. До цього сімейства належать перші два елементи кожного періоду.

У сімейства *p*-елементів заповнюються електронами атомні орбіталі *p*-підрівня зовнішнього енергетичного рівня. Це останні 6 елементів кожного періоду, крім першого та сьомого.

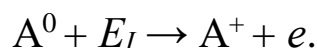
У сімействі *d*-елементів заповнюється електронами *d*-підрівень передзовнішнього енергетичного рівня за наявності на зовнішньому *s*-підрівні 1 чи 2 електронів. *d*-Елементи є елементами побічних підгруп (перехідні елементи). Властивості *d*-елементів зі збільшенням заряду ядра елемента змінюються незначно оскільки заповнюється електронами передзовнішній *d*-підрівень.

У сімейства *f*-елементів заповнюється електронами *f*-підрівень третього зовні енергетичного рівня за наявності двох *s*-електронів на зовнішньому енергетичному рівні. По 14 *f*-елементів знаходяться у 6 і 7 періодах, це лантаноїди і актиноїди.

2.2 Енергія іонізації та спорідненість до електрону

Хімічна природа елемента обумовлюється здатністю його атома втрачати і набувати електрони. Ця здатність може бути кількісно оцінена енергією іонізації атома і його спорідненістю до електрона.

Енергією іонізації атома E_I (або потенціалом іонізації) називається кількість енергії, необхідної для відривання електрона від незбудженого атома A^0 :



Енергія іонізації атома є мірою металевих властивостей елемента. Вона виражається в кДж/моль або в еВ/моль. Енергія іонізації залежить від заряду ядра атома, електронної конфігурації валентних електронів, відстані від ядра, числа внутрішніх електронних шарів, які зумовлюють ефект екранування – ослаблення дії ядра на зовнішні електрони.

Для багатоелектронних атомів енергії іонізації $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ відповідають відриву першого, другого і т. д. електронів. При цьому завжди $E_1 < E_2 < E_3$, позаяк збільшення числа відірваних електронів призводить до зростання позитивного заряду йона, який утворюється.

Крива залежності E_1 від атомного номера має виражений періодичний характер (рис. 2.1). Найменшою енергією іонізації володіють s -елементи I групи, найбільшою – s - і sp -елементи VIII групи, що обумовлене зростанням заряду ядра. Завершені електронні шари виявляють підвищену стійкість до 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).

Як видно на рис. 2.1, при переході від s -елементів I групи до sp -елементів VIII групи енергія іонізації змінюється немонотонно, з проявом внутрішньої періодичності. Порівняно велике значення енергії іонізації мають елементи II групи (Be, Mg, Ca) та V групи (N, P, As). У той же час порівняно менше значення енергії іонізації мають елементи III групи (B, Al, Ga) за рахунок екрануючої дії ns^2 -електронів і VI групи (O, S, Se), які містять ns^2np^4 зовнішні електрони з проявом відштовхування спарених p -електронів.

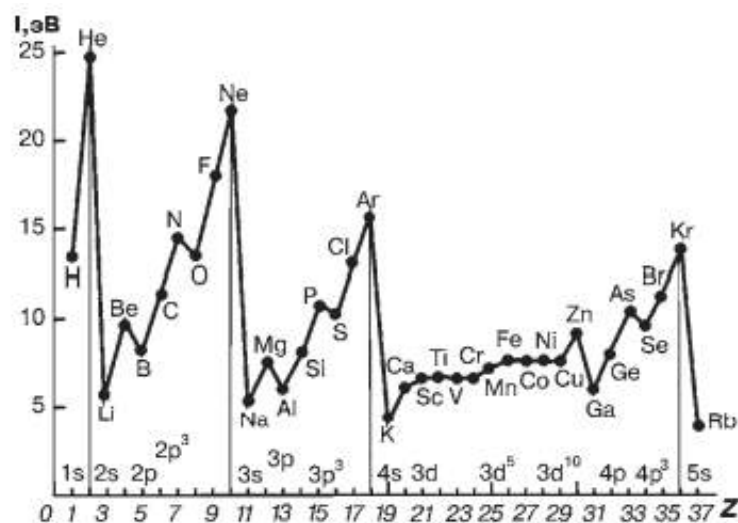
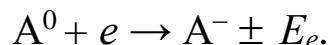


Рис. 2.1. Залежність енергії іонізації від атомного номера елемента

У декададах *d*-елементів енергія іонізації мало змінюється.

Спорідненість до електрона E_e – це енергія, яка виділяється або поглинається при приєднанні електрона до нейтрального атома з утворенням відповідного аніона:



Спорідненість до електрона є мірою неметалевих властивостей елемента. Вона виражається в кДж/моль або в еВ/моль.

Чим більше E_e , тим більше неметалевими властивостями володіє елемент. Якщо E_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_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 гази).

У періодах енергія спорідненості до електрону збільшується зліва направо (неметалічні властивості збільшуються), а в групах зменшується зверху вниз (неметалічні властивості убувають).

2.3 Електронегативність

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.

За Л. Полінгом для кількісної характеристики прийнято вважати міру електронегативності X , рівну арифметичній сумі енергії іонізації атома (E_I) і спорідненості до електрону (E_e):

$$X = E_I + E_e.$$

Електронегативність характеризує неметалічні властивості елементів. 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 VI і VII груп, а найменшу – лужні метали. Найменше значення електронегативності має Францій – 0,86. Найбільше значення електронегативності у Флуора – 4,0.

Як видно на рис. 2.2 в періодах спостерігається загальна тенденція зростання електронегативності елементів, а в підгрупах – її спадання. Найменшими значеннями електронегативності характеризуються *s*-елементи I групи, а найбільшими – *sp*-елементи VII групи.

При утворенні хімічного зв'язку електрони зміщуються від атома з найменшою електронегативністю до атома з найбільшою електронегативністю: H_2^+O_2^- , $\text{Na}_2^+\text{O}^{2-}$, $\text{F}_2^-\text{O}^{2+}$, Na^+H^- .

Величина електронегативності не постійна і залежить від природи іншого атома, з яким хімічно пов'язаний даний атом. Один і той же атом в даному хімічному зв'язку іноді одночасно може функціонувати і як електропозитивний (донор), і як електронегативний (акцептор).

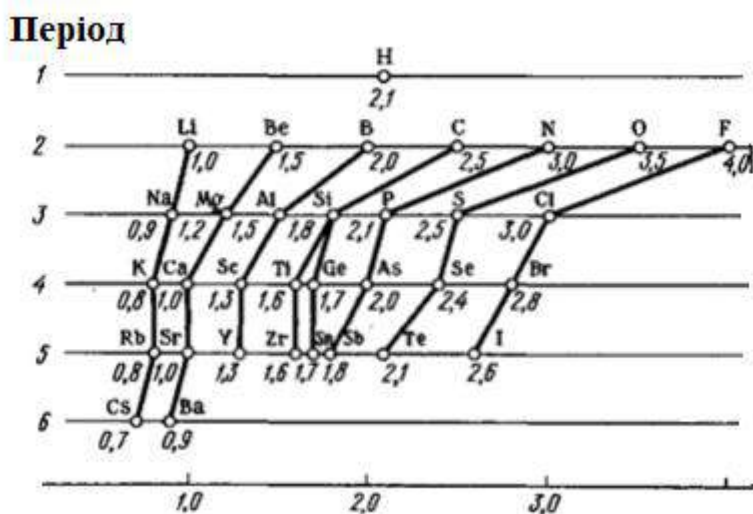


Рис. 2.2. Шкала електронегативності за Полінгом

Значення електронегативності необхідне для визначення таких характеристик хімічного зв'язку як іонність, полярність та енергія зв'язку.

Принцип вирівнювання 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.

Завдання для самоконтролю

1. В чому полягає відмінність сучасного формулювання періодичного закону від того, що було дано Д. І. Менделєєвим?

2. Який фізичний зміст має порядковий номер і чому хімічні властивості елемента визначаються зарядом ядра його атома?

3. Як змінюються спорідненість до електрону та електронегативність елементів всередині періоду та при переході від одного періода до іншого в межах однієї групи?

4. Як змінюються властивості елементів головних підгруп по періодам і в межах однієї групи? Що є причиною цих змін?

5. Чим визначається число *s*-, *p*-, *d*-, *f*- елементів в періодах?

6. Які періоди періодичної системи називають малими, а які великими? Чим визначається число елементів в кожному з них?

7. Які сімейства елементів присутні в періодичній системі елементів?

8. Пояснить явище екранування електронів.

9. У чому полягає принцип вирівнювання електронегативності?

Розділ 3

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

3.1 Методи опису 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. *Хімічний зв'язок* – це усі види взаємодій між атомами, які забезпечують стійке існування двох- і багатоатомних сполук. Утворення молекул з атомів приводить до виграшу енергії, тому в звичайних умовах молекулярний стан стійкіший, ніж атомний.

Згідно з сучасним уявленням хімічний зв'язок здійснюється валентними електронами: у *s*- і *p*-елементів електронами орбіталей останнього рівня, у *d*-елементів – електронами *s*-орбіталей зовнішнього і електронами *d*-орбіталей передзовнішнього рівней.

Залежно від характеру розподілу електронної густини у речовини розрізняють три основні типи хімічного зв'язку: *іонний, ковалентний, металічний*. Між молекулами також виникає *водневий зв'язок і міжмолекулярна взаємодія* (ван-дер-ваальсова взаємодія).

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 густиною;

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. Згідно з методом ВЗ хімічний зв'язок локалізований між двома атомами є двоцентровим та двоелектронним.

Положення методу МО:

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

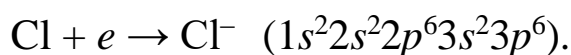
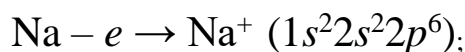
б) міцний зв'язок утворюється в тому випадку, якщо атомні орбіталі мають близькі значення енергії і необхідну симетрію;

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

3.2 Іонний зв'язок

Іонний зв'язок – це хімічний зв'язок, що виникає за рахунок переходу електронів від одного атома до іншого. Елементи повинні володіти вираженими металевими і неметалевими властивостями, тобто повинні далеко знаходитися один від одного в періодах в таблиці Д. І. Менделєєва. Іонний зв'язок виникає при електростатичному притяжінні протилежно заряджених іонів.

Розглянемо утворення іонного зв'язку в молекулі натрій хлориду. Атоми Натрію і Хлору мають незавершені електронні конфігурації, відповідно $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ та $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Атом Натрію містить один слабо пов'язаний з ядром електрон, тобто енергія іонізації атому Na мала. Навпаки, атом Хлору міцно утримує свої електрони і має значну спорідненість до електрона. Тому при взаємодії цих елементів один електрон атома Натрію переходить до атома Хлору, і утворюються нові електронні конфігурації:



Іони Na^+ і Cl^- мають протилежний заряд, притягуються один до одного і утворюють молекулу NaCl. Однак в ґратці іонного кристала відбувається не тільки притягання різнойменних іонів, а й відштовхування однойменних іонів, а також електронних оболонок іонів. За цих умов стійкість подібних кристалів пояснюється тим, що відстані між різнойменними іонами менші, ніж між однойменними. Тому

кулонівські сили притягання домінують над силами відштовхування, що й забезпечує іонний зв'язок.

Не можна провести жорстку межу між іонним і полярним ковалентним зв'язком. Можна оцінити лише ступінь або частку іонності зв'язку. Ступінь іонності оцінюють по різниці відносних електронегативностей взаємодіючих атомів ΔX (таблиця 3.1). Чим більша ΔX , тим більша частка іонності зв'язку. На практиці зв'язки іонними на 100 % не бувають.

Таблиця 3.1

Різниця електронегативностей і ступінь іонності зв'язку сполук

ΔX	Ступінь іонності	ΔX	Ступінь іонності
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,0	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	30	3,0	89
1,6	47	3,2	92

Основні властивості іонного зв'язку та іонних сполук:

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 є кристалами. До кожного іону може приєднуватися різна кількість протилежно заряджених іонів – *коордінаційне число* іону. У кристалі NaCl коордінаційне число Na^+ дорівнює 6 (рис. 3.1).

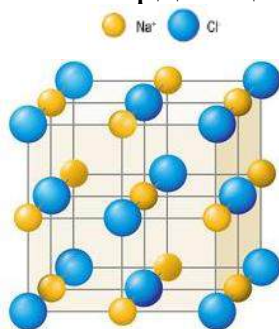


Рис. 3.1. Структура кристалу NaCl

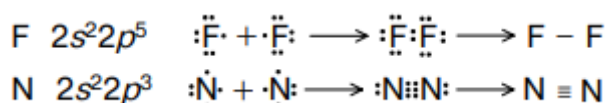
3. *Здатність іонних молекул до асоціації.* Для іонних сполук характерні високі температури плавлення і кипіння, оскільки для кипіння необхідно розірвати усі іонні зв'язки і перевести кристали у молекули.

4. *У розчинах більшості іонних сполук немає молекул.* При розчиненні в полярних розчинниках (вода, спирт, аміак) іонні кристали повністю дисоціюють на іони. В неполярних розчинниках (бензен C_6H_6 , карбон(IV) хлорид CCl_4) іонні сполуки не розчиняються.

3.3 Ковалентний зв'язок

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 ВЗ. Ковалентний зв'язок має два різновиди: полярний і неполярний.

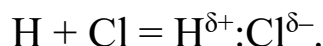
Ковалентний неполярний зв'язок – це хімічний зв'язок, в якому загальна пара електронів в рівній мірі належить обом атомам. Наприклад, це – молекули галогенів, кисню, водню, азоту, двоатомні молекули деяких металів і неметалів: Li_2 , Ga_2 , S_2 . Два атоми у молекулі можуть бути з'єднані за допомогою однієї, двох і трьох спільних електронних пар. Тобто зв'язки можуть бути одинарними, подвійними та потрійними. Утворення ковалентних зв'язків у молекулах F_2 і N_2 можна зобразити схемами:



Зв'язок між атомами Флуору одинарний, а у молекулі азоту – потрійний.

Основну ж масу хімічних сполук складають з'єднання між атомами різних елементів, що відрізняються за електронегативністю. *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, H₂O, H₂S, NH₃ 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 точці. Вони знаходяться на деякій відстані. Полярна молекула представляє собою маленький електричний диполь з ефективним зарядом δ^- у атома Хлору, а δ^+ – у атома Гідрогена:



Такі зв'язки і молекули називають полярними. *Диполь* – це система, яка складається з двох рівних за величиною та протилежних за знаком зарядів.

Існує два механізми утворення ковалентного зв'язку:

а) обмінний за рахунок перекривання одноелектронних хмар з протилежними спинами. Даний механізм розглянуто вище;

б) донорно-акцепторний механізм.

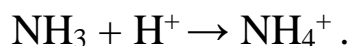
3.3.1. Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку

Донорно-акцепторний механізм реалізується за рахунок двохелектронної хмари одного атома (донора) і вільної орбіталі іншого атома (акцептора).

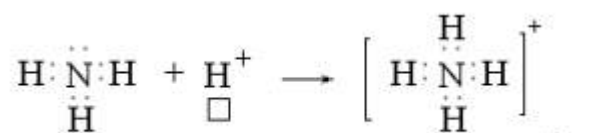
Донор – це молекула (або іон), що віддає неподілену електронну пару.

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

Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку розглянемо на прикладі утворення іона амонію NH₄⁺:



У молекулі аміаку Нітроген має неподілену пару електронів :N. Іон Гідрогену має одну незаповнену 1s-орбіталь. При їх зближенні двохелектронна хмара Нітрогену стає загальною, як для атома Нітрогену, так і для атома Гідрогену, тобто вона перетворилася на молекулярну електронну хмару. А значить, виник четвертий ковалентний зв'язок. Процес утворення іона амонію можна представити так:



У іоні амонію чотири ковалентні зв'язки: три атоми Гідрогену приєднані до Нітрогену звичайним ковалентним зв'язком, а четвертий – ковалентним зв'язком, утвореним за донорно-акцепторним механізмом. Всі чотири зв'язки рівноцінні.

За рахунок донорно-акцепторного зв'язку утворений цілий клас хімічних сполук, який отримав назву комплексні сполуки.

3.3.2. Валентність

Термін «валентність» походить від латинського «valentia» – «сила».

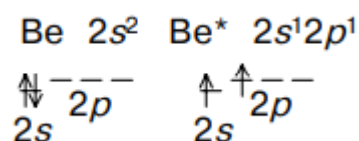
Визначень поняття «валентність» існує кілька. Так валентність елемента – це здатність його атомів приєднувати певне число атомів того ж чи іншого елемента. Часто за одиницю кількісної характеристики валентності елементів беруть валентність Гідрогену, що дорівнює 1. У такому разі валентність хімічного елемента визначають як число атомів Гідрогену, яке може приєднати один атом певного елемента або замінити їх у сполуках. Це – так звана стехіометрична валентність. Проте вона не дає чіткого розуміння валентності.

Згідно із сучасними уявленнями про природу хімічного зв'язку *валентність* – це число ковалентних зв'язків, які утворює атом даного елемента в основному та збудженому стані як за обмінним, так і за донорно-акцепторним механізмами або це

кількість орбіталей валентного рівня, які приймають участь в утворенні хімічного зв'язку.

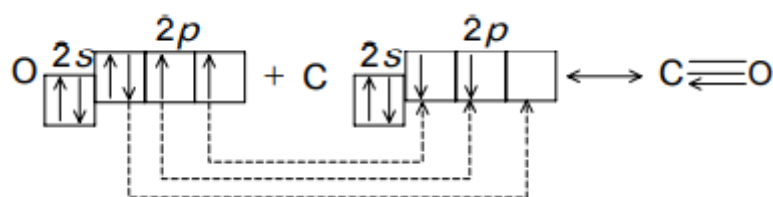
Наприклад, в основному та збудженому стані атом Гідрогену має один неспарений електрон, який може приймати участь в утворенні ковалентного зв'язку. Валентність Гідрогену дорівнює одиниці.

У елементів другого періоду валентними орбіталями є одна $2s$ - та три $2p$ -, отже ці елементи можуть утворити 4 ковалентні зв'язки. Наприклад, для атома Берилію з електронною формулою $2s^2$ можливе збудження з утворенням конфігурації $2s^1 2p^1$:



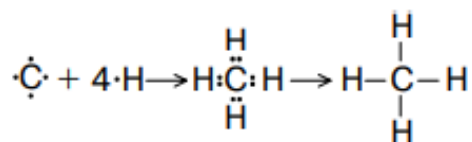
У збудженому стані два неспарених електрона атома Берилію можуть утворювати два зв'язки за обмінним механізмом (валентність дорівнює 2). За рахунок двох вільних $2p$ -орбіталей Берилій може утворювати два зв'язки за донорно-акцепторним механізмом. Максимальна валентність рівна 4 проявляється в комплексних сполуках Берилію.

Атом Карбону в основному стані має два неспарені електрони $2s^2 2p^2$ та вільну орбіталь p -орбіталь. Завдяки цьому він може утворити 3 ковалентних зв'язки: два за обмінним механізмом та один за донорно-акцепторним механізмом. Потрійний зв'язок реалізується в молекулі CO за схемою:



Завдяки потрійному зв'язку молекула CO дуже міцна з $E=1071$ кДж/моль.

У збудженому стані атом C з електронною конфігурацією $2s^1 2p^3$ може утворити 4 зв'язки, наприклад, в молекулах CH_4 , CF_4 , CCl_4 :



Тому максимальна валентність елементів другого періоду може дорівнювати чотирьом.

У елементів III періоду в утворенні зв'язків приймають участь 9 орбіталей: одна 3s-, три 3p- і п'ять 3d-орбіталей. Тому максимальна валентність елементів III періоду може дорівнювати 9, наприклад, для Алюмінію у сполуці $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

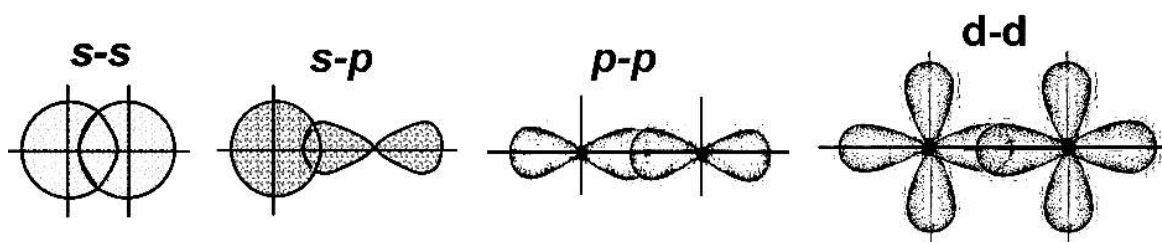
3.3.3. Властивості ковалентного зв'язку

Згідно з методом ВЗ основними властивостями ковалентного зв'язку є насичуваність, кратність, спрямованість, полярність та поляризованість.

Насичуваність – це здатність атомів утворювати обмежену кількість ковалентних зв'язків. Внаслідок насичуваності зв'язку молекули мають певний хімічний склад. Обґрунтуванням насичуваності ковалентного зв'язку є основні положення методу ВЗ: обмінний і донорно-акцепторний механізм його утворення. Насичуваність характерна лише для ковалентного зв'язку.

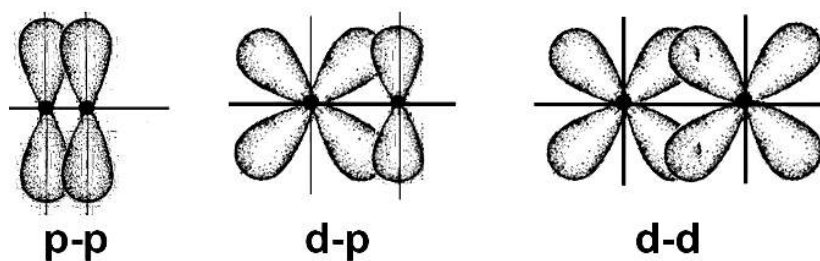
Кратність – це кількість зв'язків між атомами.

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

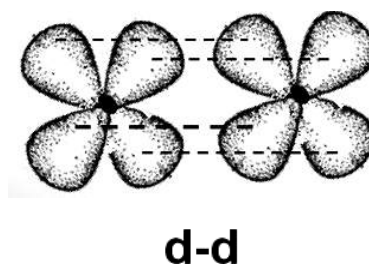


σ_{s-s} -Зв'язки не мають спрямованості. Молекули з такими зв'язками мають лінійну форму з валентним кутом 180° (H_2 , Li_2).

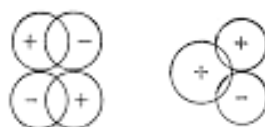
π -Зв'язок утворюється по обидві сторони від осі що сполучає ядра атомів. При цьому утворюються дві області перекривання:



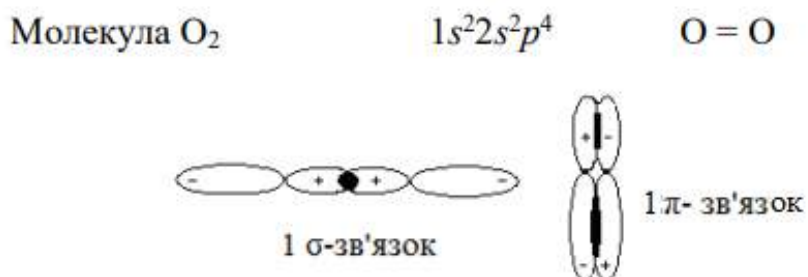
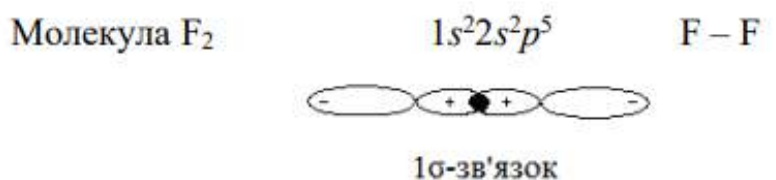
δ -Зв'язки утворюються перекриванням чотирьох лопастей d -електронних хмар, розміщених у паралельних площинах:

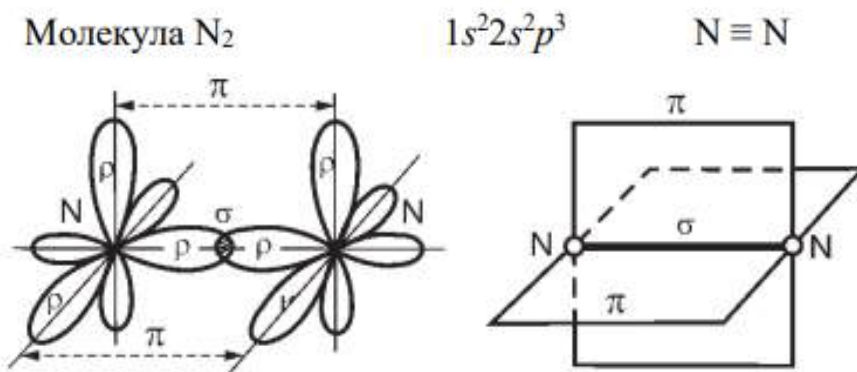


Деякі випадки перекривання атомних орбіталей не приводять до утворення хімічних зв'язків або дорівнюють нулю:



За кратністю ковалентний зв'язок може бути одинарним, подвійним і потрійним. Розглянемо на конкретних прикладах:

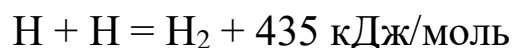




Енергія зв'язку – це кількість енергії, яка необхідна для розриву зв'язку, вимірюється в кДж/моль.

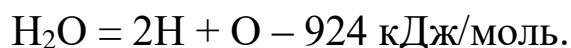
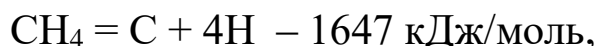
Величина зворотна $E_{\text{зв'язку}}$ є енергією дисоціації зв'язку.

Енергія зв'язку Н–Н у молекулі водню дорівнює 435 кДж/моль. Це значить, що за утворення 1 моль газуватого водню з ізольованих атомів за рівнянням:



виділяється 435 кДж. Така ж кількість енергії має бути витраченою на розпад 1 моль Н₂ до атомарного стану (енергія атомізації молекули).

За утворення багатоатомних молекул, що містять однакові зв'язки, середня енергія зв'язку в перерахунку на 1 моль речовини визначається відношенням енергії утворення цієї речовини з ізольованих атомів (або енергії дисоціації молекули на атоми) на число зв'язків. У наведених прикладах дисоціація молекул СН₄ і Н₂О визначаються рівняннями:



Звідси середні енергії зв'язків С–Н і О–Н рівні відповідно $1647 : 4 = 412$ кДж/моль і $924 : 2 = 462$ кДж/моль. Для визначення енергії поодинокого зв'язку необхідно середні енергії розділити на число Авогадро. Усі зв'язки в кожній з розглянутих молекул рівноцінні.

Довжина зв'язку – це відстань між ядрами атомів в молекулі, яка визначається експериментально за рентгеноструктурними і спектральними даними. Хімічний зв'язок тим міцніше, чим менше його довжина.

При переході від одинарного зв'язку до кратного між'ядерна відстань зменшується (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2

Між'ядерна відстань та енергія зв'язку молекул вуглеводнів

Зв'язок	Між'ядерна відстань l , нм	E , кДж/моль
C – C	0,154	356
C = C	0,134	598
C \equiv C	0,121	813

Із збільшенням ступеня перекривання електронних хмар і кратності зв'язку енергія зв'язку збільшується, а довжина зменшується. Ступінь перекривання залежить від розмірів, форми електронних хмар і способу їх перекривання. Із збільшенням радіуса атома між'ядерна відстань зростає, енергія зв'язку зменшується. Прикладом є молекули галогеноводнів (таблиця 3.3).

Таблиця 3.3

Між'ядерна відстань та енергія зв'язку молекул галогеноводнів

Молекула	Між'ядерна відстань l , нм	E , кДж/моль
HF	0,1	536
HCl	0,127	432
HBr	0,141	360
HI	0,162	299

При переході від газуватих молекул до кристалів спостерігається помітне збільшення довжини зв'язку, яке проте супроводжується її зміцненням. Це легко з'ясувати. Незважаючи на те, що кожний окремий зв'язок в кристалі слабший, ніж у відповідній молекулі, число таких зв'язків набагато більше (6 для структури типу NaCl і 8 для структури типу CsCl), що і збільшує загальну енергію взаємодії. Таким чином, кристалічний стан речовини відрізняється від газуватого енергією зв'язків і механізмом їхнього утворення.

Атоми в молекулах і кристалах коливаються біля положення рівноваги, причому частота коливань характерна для кожного зв'язку і не залежить від температури, тоді як амплітуда

(розмах) коливань зростає із збільшенням температури, що викликає зміну довжини зв'язку.

Гібридизація атомних орбіталей і спрямованість ковалентного зв'язку. 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 $2s^1p^1$; B $2s^1p^2$; C $2s^1p^3$. 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 (рис. 3.2).

У наведених прикладах молекули мають правильні геометричні форми з валентними кутами 180° , 120° і $109,5^\circ$. Однак валентні кути у молекулах NH_3 і H_2O складають $107,3^\circ$ та $104,5^\circ$ при реалізації sp^3 -гібридизації (рис. 3.3). В молекулі метану усі чотири sp^3 -гібридизовані орбіталі зайняти зв'язуючими електронними парами. Це зумовлює правильну тетраедричну симетрію. У молекулі аміаку в атомі Нітрогену одна з чотирьох sp^3 -гібридизованих орбіталей містить незв'язуючу електронну пару. Внаслідок її відштовхування орбіталями валентний кут у молекулі аміаку менший за тетраедричний $107,3^\circ$. Форма молекули – тригональна піраміда. Відштовхування двох незв'язуючих пар електронів в атомі Оксигену у молекулі води виявляється більшою мірою, тому валентний кут у молекулі води складає $104,5^\circ$.

У атомів елементів третього і наступних періодів в утворенні зв'язку приймають участь d -орбіталі. Реалізуються види гібридизації: sp^2d -, sp^3d^2 - та інші (таблиця 3.4).

Гібридні зв'язки мають більшу міцність (енергетично вигідніші) порівняно зі зв'язками, утвореними чистими електронними хмарами. Наприклад, sp^3d^2 -гібридний зв'язок у 2,93 рази міцніший за s -зв'язок.

Полярність та полярізованість зв'язку. При утворенні молекул електронна хмара, яка здійснює зв'язок, по-різному розміщується у полі ядер взаємодіючих атомів. *Полярність хімічного зв'язку* – це характеристика ковалентного зв'язку, що показує зміну розподілу електронної густини в просторі

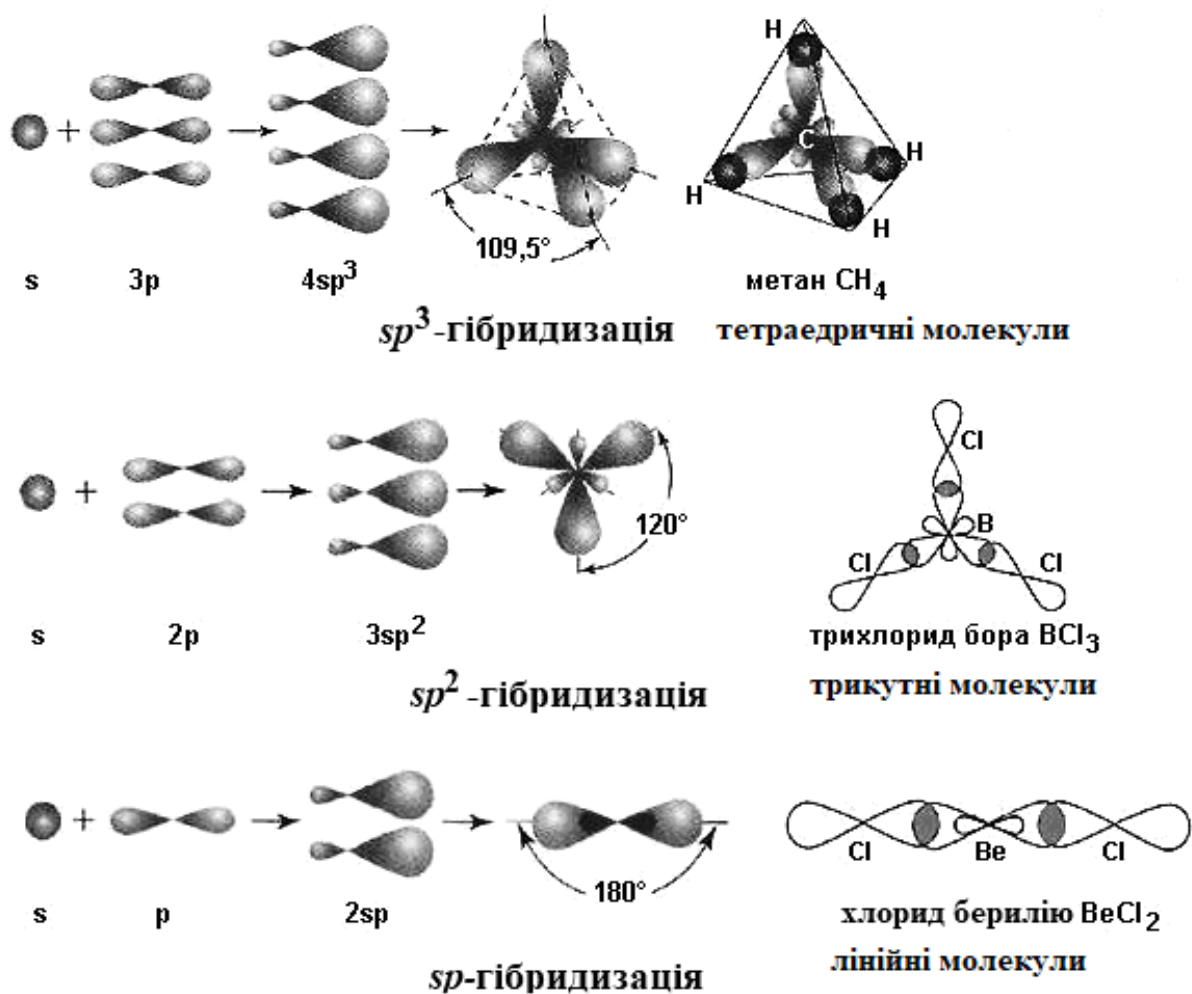


Рис. 3.2. Типи гібридизації s - і p -орбіталей

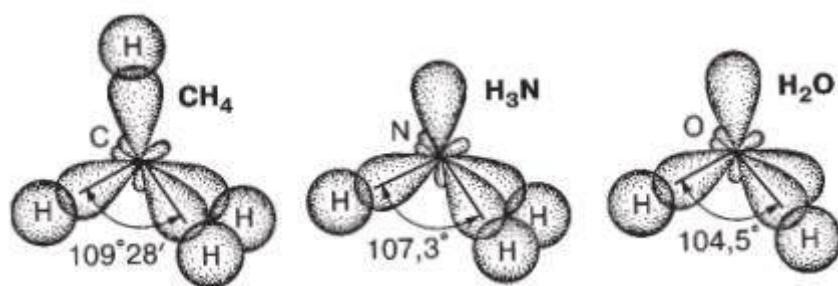


Рис. 3.3 Перекривання орбіталей у молекулах CH_4 , NH_3 , H_2O

навколо ядер у порівнянні з розподілом електронної густини у нейтральних атомах, що утворюють даний зв'язок. При симетричному розміщенні між ядрами, зв'язок називають *ковалентним неполярним* (H_2 , O_2). При зміщенні електронної

Просторове розташування для різних типів гібридизації за участю *s*-, *p*-, *d*-орбіталей

Тип гібридизації	Геометрична модель гібридних орбіталей
sp, dp	Пряма лінія
sp^2, dp^2, sd^2	Плоский трикутник
pd^2	Тригональна піраміда
sp^3, sd^3	Тетраедр
dsp^2	Квадрат
sp^3d, spd^3	Тригональна біпіраміда
sp^3d	Квадратна піраміда
sp^3d^2	Тригональна призма, октаедр
sp^3d^3	Пентагональна біпіраміда
sp^3d^4	Додекаедр

хмари у молекулі до одного більш електронегативного атому виникає асиметрія у розподілі зарядів. Таке зміщення електронної густини у молекулі називають *поляризацією*, а хімічний зв'язок – *ковалентним полярним* (HCl, SiO₂). Іонний зв'язок – це крайній випадок полярного зв'язку.

Полярність зв'язку можна встановити на основі значень відносної електронегативності взаємодіючих атомів. Якщо різниця електронегативностей ΔX дорівнює 0–0,4, то такий ковалентний зв'язок неполярний; якщо $\Delta X=0,5–1,9$ – зв'язок ковалентний полярний; при $\Delta X>1,9$ – зв'язок іонний.

Ефективні заряди атомів $\delta<1$ при утворенні полярного ковалентного зв'язку. Кількісною мірою полярності зв'язку є *електричний момент диполя* μ , він визначається співвідношенням:

$$\mu = \delta \cdot l,$$

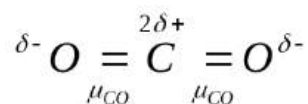
де δ – ефективний заряд, а l – довжина диполя.

Довжина диполя l набуває значення, близького до діаметра атома 10^{-10} м, а заряд δ приймають рівним заряду електрона $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Електричний момент диполя є векторною величиною і вимірюється у Кл·м або у Д (дебаях): $1 \text{ Д} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Електричні моменти диполів деяких молекул наведені у таблиці 3.5.

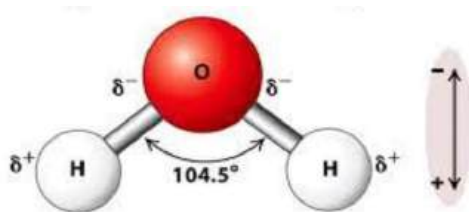
Електричні моменти диполів деяких молекул

Молекула	μ , Д	Молекула	μ , Д
H ₂	0	SO ₂	0,53
O ₂	0	H ₂ O	0,61
N ₂	0	NH ₃	0,494
Cl ₂	0	CO ₂	0
HF	0,64	CH ₄	0
HCl	0,347	CCl ₄	0
HBr	0,263	H ₂ S	0,34
HI	0,127	BeCl ₂	0

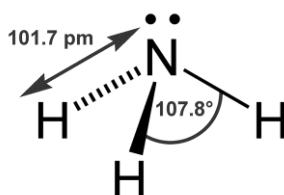
Молекули також можуть бути полярними і неполярними залежно від будови молекули. При лінійної будові молекул BeCl₂ і CO₂ електричні моменти диполя компенсуються, хоча окремі зв'язки Be–Cl і C=O сильно полярні.



Електричні моменти диполя молекули води і SO₂ не компенсуються внаслідок кутової будови молекул.



Молекули АВ₃ неполярні, якщо три атоми В розташовані у вершинах трикутника з атомом А у центрі. У молекул з пірамідальною структурою (молекула аміаку), електричний момент більший за нуль.



Неполярними є всі симетричні тетраедричні та октаедричні молекули (CH₄, CF₄, SF₆).

3.4 Метод молекулярних орбіталей

Метод молекулярних орбіталей (МО) розроблений Маллікеном і Хундом. Згідно з МО молекулу або комплекс розглядають як єдину сукупність ядер та електронів, в який даний електрон рухається в полі всіх інших електронів та ядер. Молекулярні орбіталі є лінійною комбінацією (додавання та віднімання) вихідних атомних орбіталей.

Кожній МО відповідає певний набір молекулярних квантових чисел. Позначення атомних і МО аналогічні:

$$\begin{array}{l} \text{АО} \quad s, p, d, f \\ \text{МО} \quad \sigma, \pi, \delta, \varphi. \end{array}$$

При заповненні електронами МО дотримуються принципу найменшої енергії, принципу Паулі, правила Хунда. Валетними можуть бути не тільки орбіталі з неспареними електронами, але й орбіталі зовнішнього електронного рівня, на якому містяться спарені електрони (ns^2 , ns^2p^6). Для того, щоб атомні орбіталі могли утворити МО, вони повинні мати близьку енергію, перекриватися в значній мірі, мати однакову симетрію відносно лінії зв'язку в молекулі. Лінійні комбінації атомних орбіталей з однаковими знаками хвильових функцій представляють додаванням та відніманням хвильових функцій:

$$\Psi_{+AB} = C_1\Psi_A + C_2\Psi_B,$$

$$\Psi_{-AB} = C_3\Psi_A - C_4\Psi_B,$$

де коефіцієнти C_1 , C_2 , C_3 і C_4 вказують на часткову участь відповідних атомних орбіталей у формуванні МО.

Зв'язуючі та розпушуючі МО. При додаванні атомних хвильових функцій Ψ_A і Ψ_B з однаковими знаками квадрат хвильової функції МО зростає на величину $2C_1\Psi_A C_2\Psi_B$:

$$\Psi_{+AB}^2 = C_1^2\Psi_A^2 + 2C_1\Psi_A C_2\Psi_B + C_2^2\Psi_B^2.$$

Це свідчить про те, що у просторі між ядрами підвищується електронна густина, яка обумовлює хімічний зв'язок. При перекриванні $1s$ -електронних хмар, утворюється МО з меншою

енергією, ніж $1s$ -орбіталь – зв'язуюча двоцентрова $\sigma^{зв}1s$, а електрони на ній – зв'язуючі електрони.

При відніманні хвильових функцій Ψ_A і Ψ_B квадрат хвильової функції МО дорівнює:

$$\Psi_{-AB}^2 = C_3^2 \Psi_A^2 - 2C_3 C_4 \Psi_A \Psi_B + C_4^2 \Psi_B^2.$$

Енергія електрона на МО вища за енергію електрона в ізольованому атомі на атомній орбіталі. При цьому утворюється розпушуюча двоцентрова молекулярна орбіталь $\sigma^{розп}1s$, на якій перебувають розпушуючі електрони. Схема утворення зв'язуючої та розпушуючої σ_s -МО приведена на рис. 3.5.

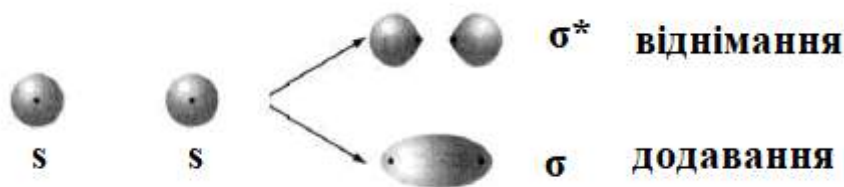


Рис. 3.5. Схема утворення зв'язуючої та розпушуючої σ_s -МО

Енергетичні діаграми МО. Утворення МО можна зобразити у формі енергетичних діаграм, в яких по вертикалі відкладають значення енергії E , ліворуч – енергетичні рівні атомних орбіталей, праворуч – енергетичні рівні МО. Тоді енергетична схема утворення молекули водню буде наступною (рис. 3.6).

Кратність зв'язку n визначають за половиною різниці числа електронів на зв'язуючих $N_{зв}$ і розпушуючих $N_{розп}$ МО:

$$n = \frac{N_{зв} - N_{розп}}{2}.$$

У випадку, коли $N_{зв} = N_{розп}$, $n = 0$ і молекула не утворюється. Із зростанням n в однотипних молекулах енергія зв'язку зростає. Кратність зв'язку n для молекули водню дорівнює 1.

Заповнення МО у елементів другого періоду. Крім $1s$ -орбіталей в утворенні МО приймають участь $2s$ - і $2p$ -орбіталі (рис. 3.7).

Комбінація $2s$ -орбіталей відповідає утворенню двох МО: $\sigma^{зв}2s$ і $\sigma^{розп}2s$; комбінація $2p_x$ -орбіталей – $\sigma^{зв}2p_x$ і $\sigma^{розп}2p_x$. Осі y та z перпендикулярні до осі x , тому перекривання електронних

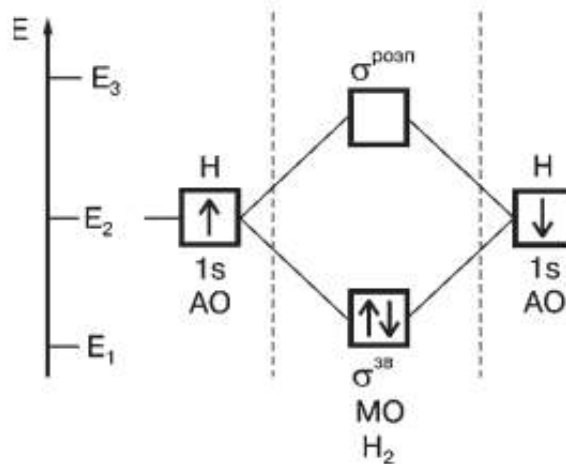


Рис. 3.6. Енергетична схема молекули водню

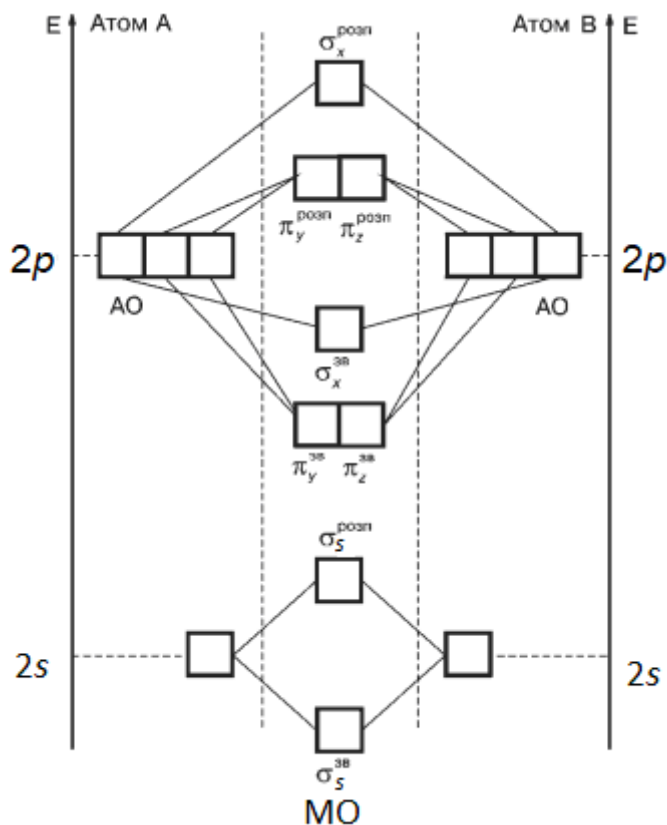


Рис. 3.7. Енергетична схема утворення МО для елементів другого періоду

хмар приводить до утворення π -зв'язків: $\pi^{3B}2p_y$ і $\pi^{3A1}2p_y$; $\pi^{3B}2p_z$ і $\pi^{3A1}2p_z$. Таким чином з шести вихідних $2p$ -орбіталей утворюється шість МО – 3 зв'язуючих та 3 розпушуючих.

s -Електрони молекули Li_2 займають $\sigma^{3B}2s$ -орбіталь (рис. 3.8), порядок зв'язку в молекулі дорівнює 1.

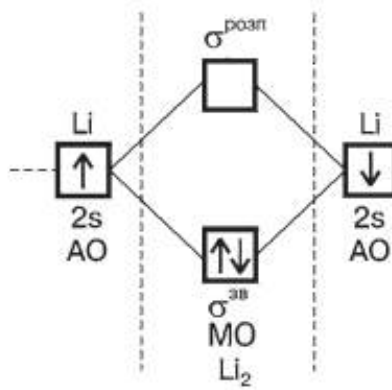


Рис. 3.8. Енергетична схема утворення молекули Li_2

Для двохатомних молекул елементів В, С і N значення енергії електронів на $\sigma^{\text{розп}}2s$ і $\sigma^{\text{зв}}2p_x$ досить близькі, тому відбувається їх взаємне відштовхування. Тому у даних молекул спочатку заповнюються $\pi^{\text{зв}}2p_y$ і $\pi^{\text{зв}}2p_z$, потім – $\sigma^{\text{зв}}2p_x$ МО. Прикладом є порядок заповнення МО молекули N_2 :

Молекулярні орбіталі	N_2
$\sigma_x^{\text{розп}}$	—
$\pi_y^{\text{розп}} \pi_z^{\text{розп}}$	— —
$\sigma_x^{\text{зв}}$	$\uparrow\downarrow$
$\pi_y^{\text{зв}} \pi_z^{\text{зв}}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{розп}}$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{зв}}$	$\uparrow\downarrow$
Порядок зв'язку	3

Для молекул O_2 , F_2 , Ne_2 відбувається заповнення рівнів електронами у звичайному порядку $\sigma^{\text{зв}}2p_x$, а потім $\pi^{\text{зв}}$. Молекула кисню містить два неспарених електрони, тому вона має парамагнітні властивості (рис. 3.9).

Гіпотетична молекула Ne_2 містить однакове число зв'язуючих і розпушуючих електронів. Порядок зв'язку дорівнює нулю, така молекула не існує.

Відомості про енергію, довжину та порядок зв'язку молекул O_2 , F_2 , Ne_2 наведені нижче.

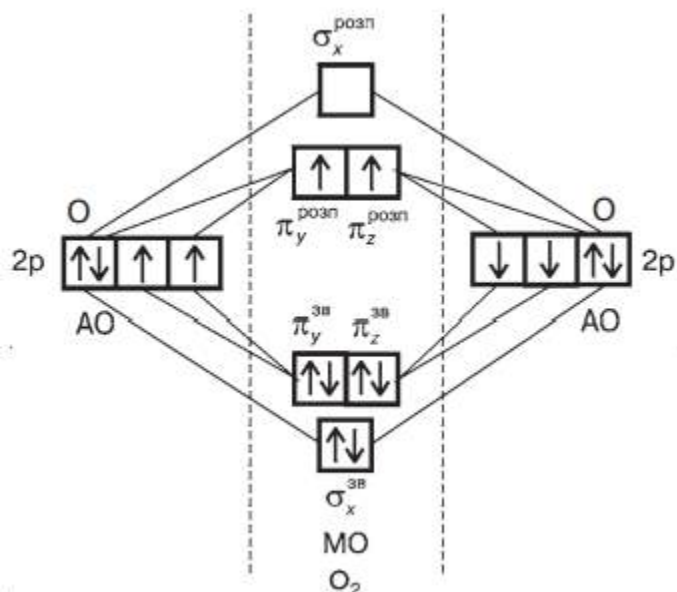


Рис. 3.9. Енергетична схема утворення молекули O₂

Молекулярні орбіталі	O ₂	F ₂	Ne ₂
$\sigma_x^{\text{розп}}$	—	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_y^{\text{розп}} \pi_z^{\text{розп}}$	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\pi_y^{\text{зв}} \pi_z^{\text{зв}}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\sigma_x^{\text{зв}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{розп}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{зв}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок зв'язку	2	1	0
Між'ядерна відстань, нм	0,121	0,142	—
Енергія дисоціації, кДж/моль	494	159	—

Метод МО має наступні переваги:

1. Дозволяє визначити стан кожного електрона в молекулі, описати електронну структуру молекули.
2. Дає можливість пояснити та передбачити стійкість будь-якої системи ядер та електронів.
3. Пояснює та передбачає магнітні властивості молекул та комплексів.

3.5 Металічний зв'язок

Металічний зв'язок – це багатоцентровий сильно нелокалізований хімічний зв'язок з узагальненими електронами. Метали у вигляді простих речовин характеризуються рядом властивостей, які відрізняються від властивостей ковалентних та іонних сполук. Усі метали за винятком ртуті є кристалічними речовинами. Кристали з ковалентними зв'язками крихкі, а з металічними – пластичні, тобто вони змінюють форму під час удару. Характеристики металів: тепло- і електропровідність на пряму пов'язані з існуванням вільних електронів. Чим більше буде вільних електронів, тим більшою буде електропровідність металів.

Металами є кристали з позитивними іонами металу у вузлах, зв'язаними один з одним узагальненими електронами (*електронним газом*) (рис. 3.10).

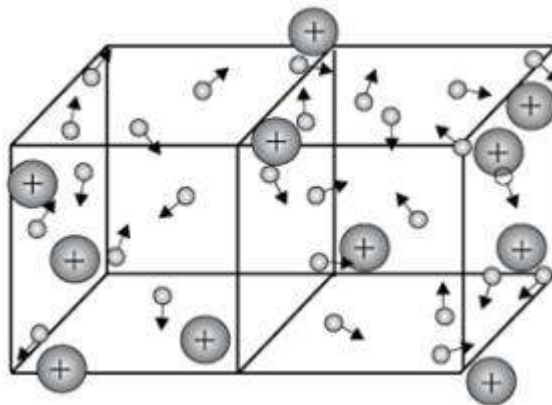


Рис. 3.10. Узагальнені електрони в структурі кристалу метала

Електрони мають слабкий зв'язок з ядром, їх кількість незначна у порівнянні з загальним числом валентних орбіталей. Внаслідок цього металічний зв'язок делокалізований. Металічний 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 металічному зв'язку переміщуються за всім об'ємом кристала і належать всім його атомам. Металічний зв'язок характерний для металів та їх сплавів.

3.6 Міжмолекулярні взаємодії

Міжмолекулярні взаємодії мають місце в речовинах з молекулярною структурою. При зближенні молекул між ними діють сили притягання та відштовхування. Їх називають силами міжмолекулярної взаємодії або Ван дер Ваальсовими силами на честь голандського 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. Чим більші дипольні моменти молекул, тим міжмолекулярні взаємодії сильніше.

Міжмолекулярні сили відрізняються універсальністю, ненасичуваністю, меншою енергією і проявом на більших відстанях.

Розрізняють три види Ван дер Ваальсових взаємодій: орієнтаційну, індукційну і дисперсійну.

Орієнтаційна взаємодія (диполь-дипольна) виникає між полярними молекулами (диполями) (рис. 3.11а). Диполі при зближенні орієнтуються один відносно одного протилежно зарядженими кінцями. При орієнтації молекули деформуються, збільшуються диполі молекул. Орієнтаційна взаємодія більше при умовах: високої полярності молекул, великих розмірів молекул, при напрямленості дипольних моментів вздовж однієї лінії, при зниженні температури, тому що тепловий рух безперервно змінює орієнтацію молекул. Енергія орієнтаційної взаємодії обернено пропорційна кубу відстані між диполями.

Індукційна взаємодія відбувається за рахунок індукованих диполів в неполярній молекулі при дії на неї постійного диполя (рис. 3.11б). В результаті обидві молекули взаємодіють як диполі. Індукційна взаємодія тим значніша, чим більший диполь та поляризованість взаємодіючих молекул. Індукційні сили малі та не залежать від температури.

Дисперсійна взаємодія виникає в результаті взаємодії миттєвих мікродиполів, що з'являються і зникають синхронно у нейтральних молекулах (рис. 3.11в). Утворені диполі в свою чергу поляризують сусідні молекули. Внаслідок цього виникає

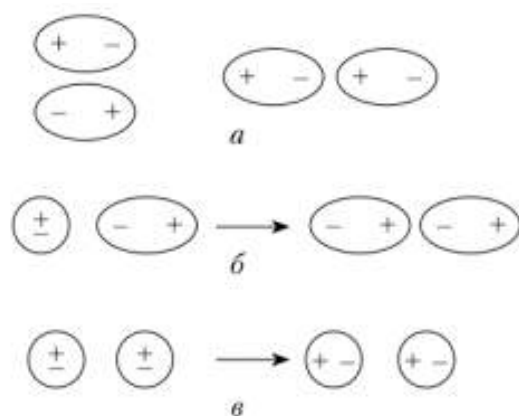


Рис. 3.11. Види міжмолекулярної взаємодії: а – орієнтаційна; б – індукційна; в – дисперсійна

взаємне притягання молекул. За відсутності синхронності відбувається відштовхування.

Дисперсійна взаємодія є універсальною. 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.

Енергія індукційної та дисперсійної взаємодії обернено пропорційна шостому степеню відстані між диполями.

Відносна величина видів міжмолекулярної взаємодії залежить від полярності та поляризованості молекул. Із збільшенням полярності молекул збільшується орієнтаційна взаємодія. Дисперсійна взаємодія зростає із збільшенням розмірів молекул та їх деформування.

3.7 Водневий зв'язок

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). *Механізм водневого зв'язку* зводиться до донорно-акцепторної взаємодії, де донором електронної пари є атом електронегативного елемента, а її акцептором – атом Гідрогену (протон). 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). Енергія водневого зв'язку складає 8–40 кДж/моль. Водневий зв'язок тим міцніший, чим більша електронегативність атома, з яким взаємодіє атом Гідрогена, і чим менший атом за розміром. Розрізняють міцні та слабкі водневі зв'язки. Енергія утворення міцних водневих зв'язків 15–40 кДж/моль. До них відносяться зв'язки $O-H\cdots O$ у воді, спиртах, карбонових кислотах, зв'язки $N-H\cdots O$, $N-H\cdots N$ (рис. 3.12) та $O-H\cdots N$ у молекулах білків тощо. Слабкі водневі зв'язки мають енергію меншу, ніж 15 кДж/моль. Наприклад, зв'язки $Cl-H\cdots Ar$ (4 кДж/моль), зв'язки $C-H\cdots C$ у вуглеводнях та між вуглеводневими радикалами органічних сполук (5–8 кДж/моль), зв'язки $C-H\cdots O$ у кетонах, ефірах (6 кДж/моль).

Водневий зв'язок відповідальний за будову речовини та асоціацію молекул, що впливає на її фізичні та хімічні властивості. Асоціати можуть мати лінійну, розгалужену або кільцеву будову. У газоподібному, рідкому та твердому стані молекули HF асоційовані у зигзагоподібні ланцюги (рис. 3.12). Завдяки водневим зв'язкам кислота HF є кислотою середньої сили на відміну від своїх аналогів HCl , HBr , HI . Енергія зв'язку $F-H\cdots F$ велика і складає 113 кДж/моль.

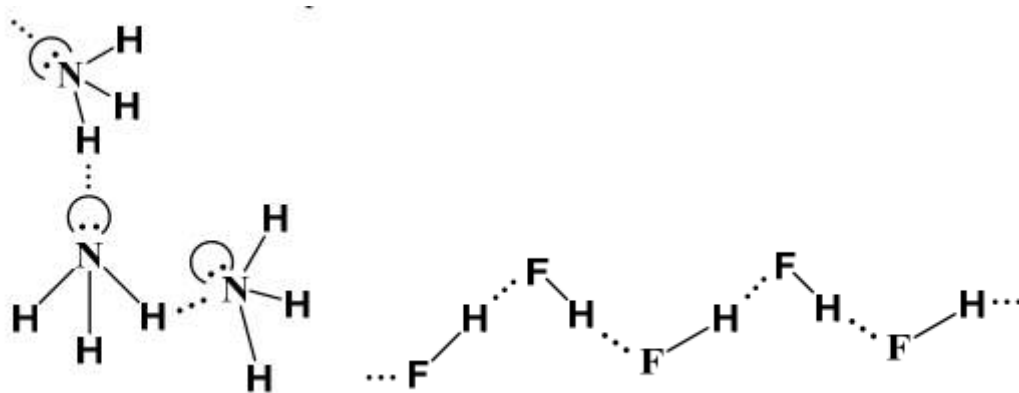


Рис. 3.12. Асоціати молекул аміаку і HF

Велику роль водневі зв'язки відіграють у структурі льоду та води (рис. 3.13). Наявністю водневого зв'язку пояснюються аномально високі температури плавлення та кипіння H_2O (0 і 100 $^\circ\text{C}$) і HF (–83 і 19,5 $^\circ\text{C}$).

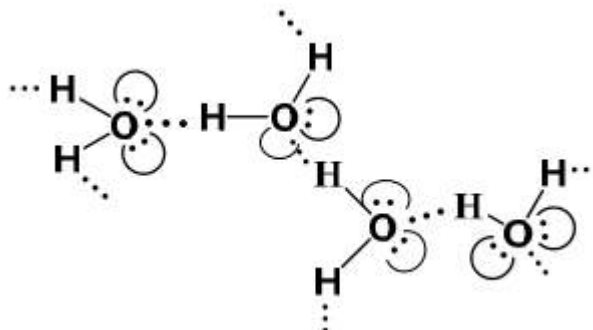


Рис. 3.13. Структура води, обумовлена водневим зв'язком

Водневий зв'язок також може бути внутрішньомолекулярним. У цьому випадку обидва атоми, які утворюють зв'язок з Гідрогеном, належать до однієї і тієї ж молекули (рис. 3.14). Внутрішньомолекулярні водневі зв'язки утворюються в молекулах білків, нуклеїнових кислот.

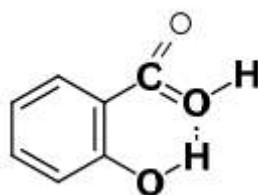


Рис. 3.14. Внутрішньомолекулярний водневий зв'язок в молекулі саліцилової кислоти

Завдання для самоконтролю

1. Які основні типи хімічного зв'язку розрізняють?
2. Що називають іонним зв'язком? Перелічіть основні властивості іонного зв'язку.
3. Визначить ступінь іонності зв'язку у сполуці CsF , якщо електронегативність F дорівнює 4, а Cs – 0,7.
4. Що називають ковалентним зв'язком? Перелічіть основні властивості ковалентного зв'язку.

5. Що називають енергією і довжиною зв'язку? Визначте енергію зв'язку В–Сl у сполуці ВСl₃, якщо енергія її утворення дорівнює 427 кДж/моль.

6. Охарактеризуйте донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку. Поясніть за рахунок яких орбіталей утворюється комплекс ВеF₄²⁻.

7. Яку валентність виявляє атом Бору у сполуках ВF₃ і ВF₄⁻. За якими механізмами утворені зв'язки?

8. Складіть енергетичні схеми утворення молекул Не₂, В₂ і С₂ за методом молекулярних орбіталей.

9. В чому полягає подібність та відмінність металічного та ковалентного зв'язку?

10. Приведіть характеристики водневого зв'язку.

11. Які відмінності міжмолекулярної взаємодії?

Розділ 4

ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА ХІМІЧНА РІВНОВАГА

4.1 Швидкість хімічної реакції. Закон дії мас

Хімічна кінетика – це розділ хімії, який вивчає швидкості хімічних реакцій і чинники, які впливають на них. За фазовим складом 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, яка вступає в реакцію за одиницю часу в одиниці об'єму. Розглянемо швидкість гомогенної реакції, що протікає за рівнянням: $A + B = C + D$. У міру витрачання речовини А швидкість реакції зменшується (рис. 4.1). Отже, швидкість

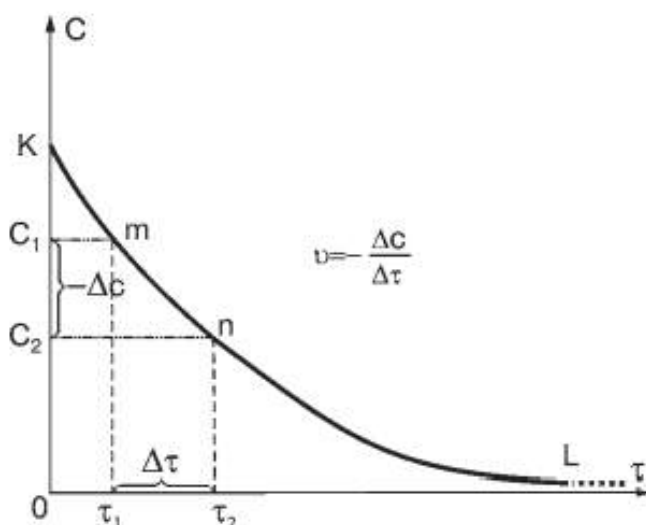


Рис. 4.1. Залежність концентрації реагуючих речовин від часу

реакції може бути встановлена лише для певного проміжку часу, тобто

$$\bar{v} = \frac{\Delta v}{V \cdot \Delta t},$$

відношення

$$\frac{v}{V} = C,$$

де v – кількість речовини, моль;

V – об'єм, який займає речовина, л;

C – концентрація реагенту, моль/л.

Тоді вираз для середньої швидкості реакції має вид:

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

Швидкість гомогенної реакції визначається зміною концентрації реагуючих речовин в одиницю часу при незмінному об'ємі системи.

Гетерогенні реакції протікають у 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 S :

$$\bar{v} = \frac{\Delta v}{S \cdot \Delta t},$$

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.

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

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин визначається законом дії мас, відкритим дослідним шляхом у 1867 р. норвезькими вченими 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)*: за постійної температури швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин в степенях їх стехіометричних коефіцієнтів. Розглянемо запис залежності швидкості хімічної реакції:



від концентрацій реагуючих речовин згідно закону дії мас:

$$v = k[A]^n[B]^m,$$

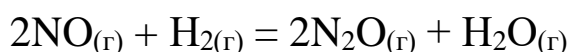
де $[A]$, $[B]$ – концентрації, реагуючих речовин А і В, моль/л;

m , n – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції;

k – коефіцієнт пропорційності, званий константою швидкості реакції.

Фактори, що обумовлюють константу швидкості хімічної 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.

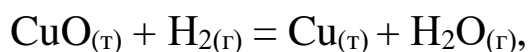
Кінетичні рівняння гомогенних реакцій. Для гомогенної реакції:



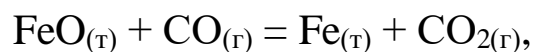
запис кінетичного рівняння наступний:

$$v = k[NO]^2[H_2].$$

Кінетичні рівняння гетерогенних реакцій. Для гетерогенних реакцій в ЗДМ входять тільки концентрації тих речовин, які знаходяться у газовій фазі або в розчині. Концентрації твердих речовин звичайно є постійними величинами і входять в значення константи швидкості k . Приклади запису ЗДМ для гетерогенних реакцій:



$$v = k[H_2];$$



$$v = k[\text{CO}].$$

Порядок реакції є сумою показників степенів концентрацій у математичному виразі закону дії мас.

Залежність швидкості реакції від температури визначається правилом Вант-Гоффа і законом Арреніуса.



Рис. 4.2. 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:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

де v_1 і v_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 $\gamma=4$. Во скільки разів зросте швидкість реакції за підвищення температури від 20 до 40 °С?

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

2. Визначити значення швидкості реакції за температури 70 °С, якщо при температурі 90 °С швидкість реакції дорівнює 0,02 моль/л·с, $\gamma = 2$.

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}},$$

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} = 0,02 \cdot 2^{\frac{70-90}{10}} = 0,02 \cdot 2^{-2} = 0,005 \text{ моль / л} \cdot \text{с}$$

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

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

де A – стала, що не залежить від температури;

e – основа натуральних логарифмів (2,718);

R – газова стала (8,314 Дж/моль·К);

T – температура (К = 273 + °С).

Прологарифмуємо рівняння Арреніуса:

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

Це рівняння показує (рис. 4.3), що за однакової температури T швидкість реакції більше в тих випадках, коли енергія активації менша.

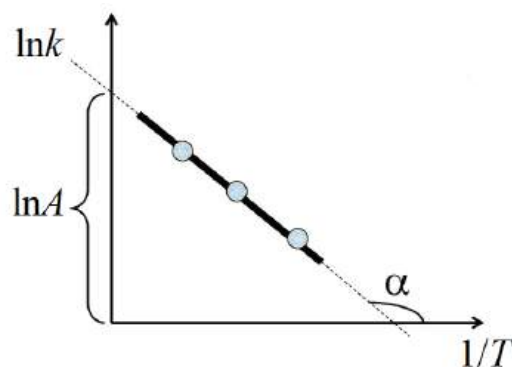
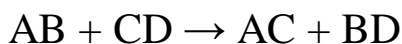


Рис. 4.3. Визначення $\text{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R}$ за рівнянням Арреніуса

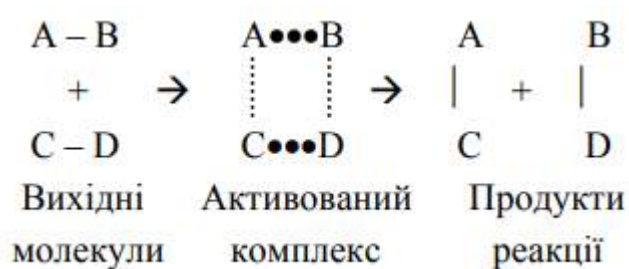
4.2 Каталіз

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

Щоб реагуючі речовини АВ і CD утворили продукти реакції АС і ВD при протіканні хімічної реакції



вони повинні здолати енергетичний бар'єр (рис. 4.4). На це витрачається енергія активації E_a , на величину якої зростає енергія системи. При цьому в ході реакції з частинок реагуючих речовин утворюється проміжне нестійке угруповання, зване перехідним станом або активованим комплексом ABCD*. В активованому комплексі старі зв'язки ще не розірвані, але вже послаблені (розхитані), нові зв'язки «наклюнулися», але ще не утворилися. Час існування комплексу дуже невеликий (10^{-13} с). Подальший розпад активованого комплексу приводить до утворення кінцевих продуктів АС і ВD:



Механізм протікання некаталітичної реакції можна представити схемою на рис. 4.4. Система у стані активованого комплексу завжди має більшу енергію, ніж за вихідного і кінцевого станів. Екзотермічні реакції потребують меншої енергії активації, ніж ендотермічні.

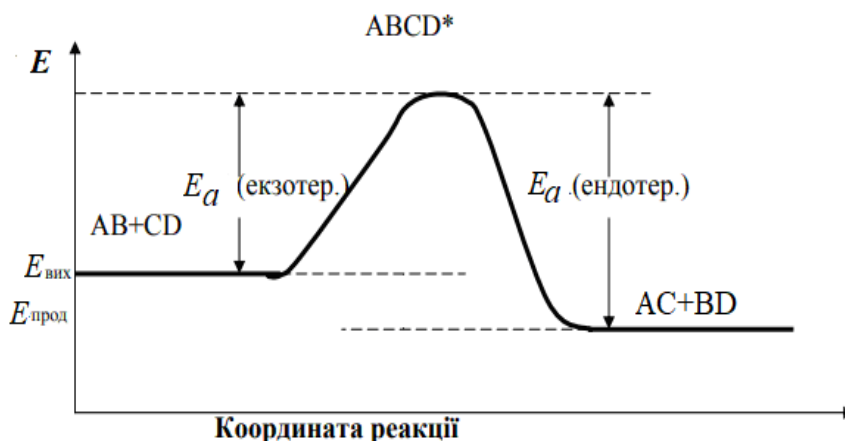


Рис. 4.4. Енергетична діаграма некаталітичної реакції з утворенням активованого комплексу $ABCD^*$

Швидкість реакції безпосередньо залежить від енергії активації. Величину енергії активації обумовлюють природа реагуючих речовин. E_a 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):

$$a = \frac{V_{\text{кат}} - V_{\text{хім}}}{m_{\text{кат}}},$$

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).

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

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

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

Механізм дії каталізаторів дуже складний і не до кінця вивчений. Однак доведено, що вони зменшують енергію активації процесу, який за присутності каталізаторів протікає іншим шляхом, через інші проміжні стани. Активованій комплекс з участю каталізаторів має меншу енергію, ніж комплекс без каталізаторів, тому енергія активації каталітичної реакції E_a , нижча за енергію активації некаталітичної реакції E_a (рис. 4.5).

Існує два види каталізу:

1. *гомогенний каталіз*, при якому каталізатор і реагуючі речовини утворюють одну фазу. Каталізаторами є кислоти, солі перехідних металів, луги. Прикладом гомогенного каталізу є гомогенна реакція окиснення SO_2 до SO_3 киснем у присутності каталізатора нітроген(II) оксиду NO .

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 твердого каталізатора. Тверді каталізатори звичайно використовують у подрібненому стані,

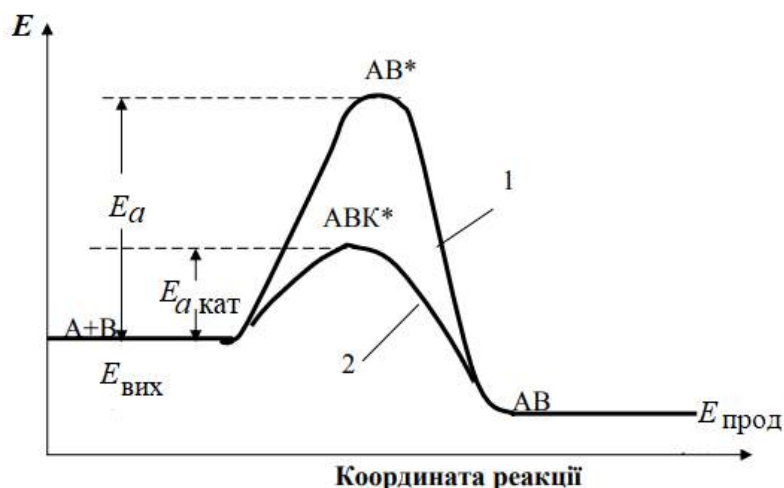


Рис. 4.5. Енергетичні діаграми некаталітичної (1) і каталітичної (2) реакції $A+B \rightarrow AB$

щоб площа зіткнення між ними і реагуючими речовинами була найбільшою. Прикладом гетерогенного каталізу є промисловий синтез аміаку з каталізатором Fe. У неорганічному гетерогенному каталізі каталізаторами є губчата або подрібнена платина, солі Купруму, Ніколу, Меркурію, оксиди Ванадію(V), Алюмінію, Феруму(III).

Теорія гетерогенного каталізу заснована на явищі адсорбції. Поверхня каталізатора неоднорідна. Вона має *активні центри*, на яких сорбуються реагуючі речовини. Результатом є збільшення їх концентрації на даній ділянці поверхні каталізатора, що призводить до збільшення швидкості реакції. Крім того, силові поля активних центрів послаблюють зв'язки між атомами адсорбованих молекул, чим полегшують реакцію з іншою реагуючою частинкою.

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. Активними каталітичними центрами в них є іони *d*-металів (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+}) або полярні групи (HS^- , OH^- , NH_2^- тощо).

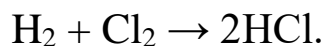
4.3 Ланцюгові реакції

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 частинка, що містить неспарені електрони та володіє високою хімічною активністю.

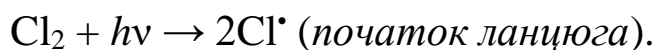
Існує два види ланцюгових реакцій.

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.

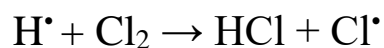
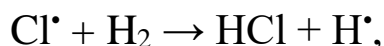
Прикладом протікання нерозгалуженої ланцюгової реакції є синтез хлороводню HCl. Сумарна реакція синтезу HCl



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



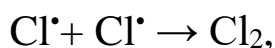
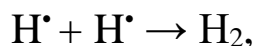
Кожен з атомів-радикалів Хлору взаємодіє з молекулою водню, утворюючи хлороводень і атом-радикал Гідрогену H[•]. Останній реагує з молекулою Cl₂, утворюючи хлороводень і атом-радикал Cl[•] і т.д. Протікає *стадія розвитку ланцюга*

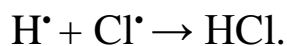


продукт і активний центр

Число ланок може досягати до мільйона молекул HCl.

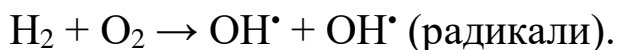
Обрив ланцюга настає при з'єднанні (рекомбінації) радикалів з передачею енергії, що виділяється, стінці посудини або домішкам



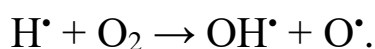
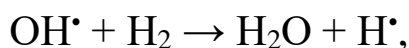


2. *Розгалужені ланцюгові реакції* – реакції, в ході яких кожен акт дає не один, а два і більше нових центрів. Один з них продовжує старий ланцюг, а інші дають початок новим. Наприклад, реакція утворення води з H_2 і O_2 .

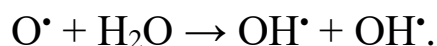
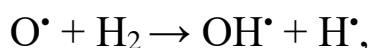
Ініціація



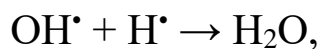
Ріст ланцюга



Розгалуження ланцюга



Обрив ланцюга



Змінення стадій розгалужених ланцюгових реакцій у часі можна представити схемою, яку наведено на рис. 4.6.

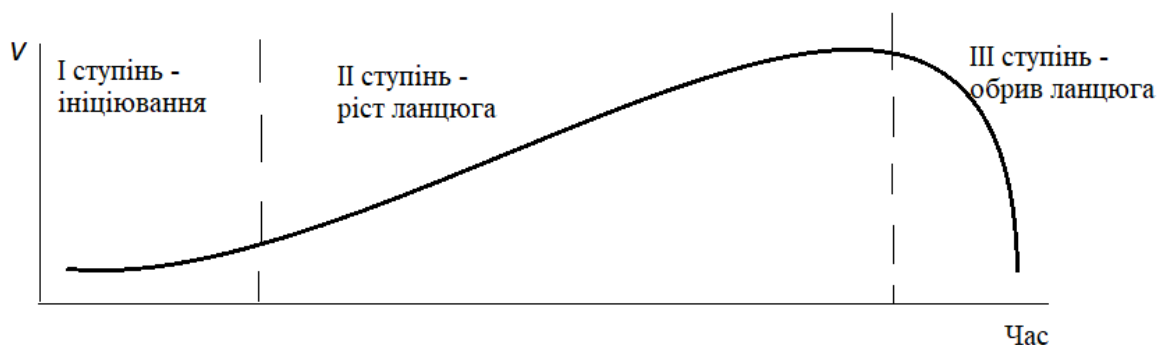


Рис. 4.6. Залежність швидкості розгалуженої ланцюгової реакції від часу

Протікання нерозгалужених та розгалужених ланцюгових реакцій схематично представлено на рис. 4.7.

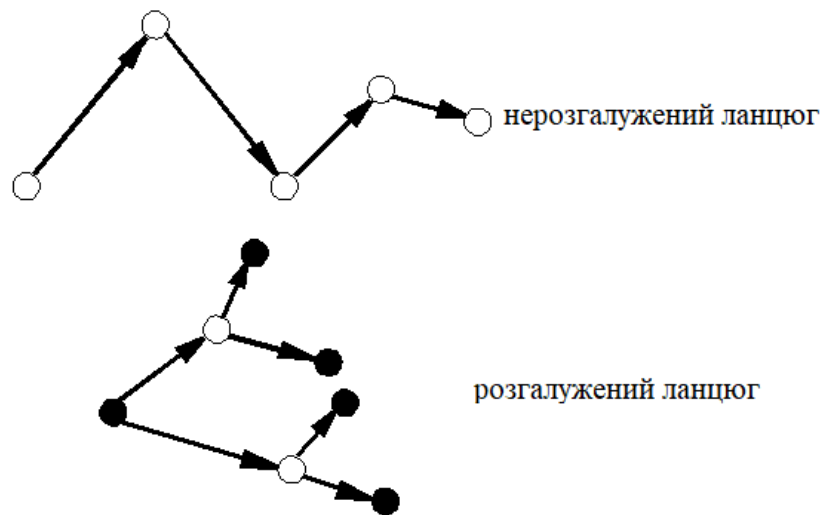


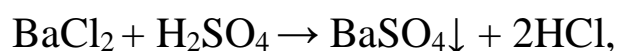
Рис. 4.7. Схеми протікання нерозгалужених та розгалужених ланцюгових реакцій

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 С. Н. Хиншелвуд (англ.) за дослідження в області вивчення механізму розгалужених ланцюгових реакцій були удостоєні Нобелівської премії в області хімії.

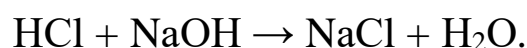
4.4 Хімічна рівновага

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. Умови незворотності хімічних реакцій:

1) Продукти реакції виходять із сфери реакції – випадають у вигляді осаду або вивільняються у вигляді газу, наприклад:



2) Утворювання малодисоційованих сполук, наприклад, води:

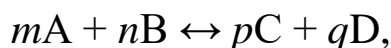


3) Реакція супроводжується вивільненням великої кількості енергії, наприклад, горіння магнію:



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 (рис. 4.8):



$$V_{\text{пр}} = V_{\text{зв.}}$$

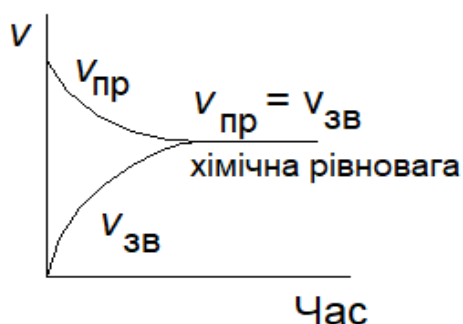
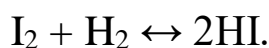


Рис. 4.8. Стан хімічної рівноваги

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 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:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [\text{H}_2] [\text{I}_2],$$

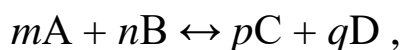
$$v_{\text{зв}} = k_{\text{зв}} [\text{HI}]^2.$$

При рівновазі:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{зв}} \text{ або } k_{\text{пр}} [\text{H}_2] [\text{I}_2] = k_{\text{зв}} [\text{HI}]^2,$$

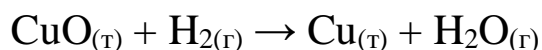
$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{зв}}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K.$$

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



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

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

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]}.$$

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 зміни концентрацій вихідних речовин або продуктів реакції. Якщо при зміні умов збільшується концентрація кінцевих речовин, то говорять про зсув рівноваги ліворуч. Якщо ж збільшується концентрація вихідних речовин, то рівновага зміщується праворуч. Пояснимо це на прикладі реакції синтезу аміаку:



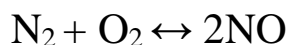
Якщо зовнішня дія виразиться в збільшенні концентрації азоту або водню, то воно сприяє реакції, що викликає зменшення концентрації цих речовин, і отже, рівновага зміститься у бік продукту реакції. Відповідно збільшення концентрації аміаку зміщує рівновага у бік вихідних речовин.

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 $-Q$ ($+\Delta H$). За підвищення температури рівновага зміщується у напрямку ендотермічної реакції, а при зниженні температури – в напрямку 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 ліворуч. Пониження ж температури, викличе зсув рівноваги праворуч.

Вплив тиску на зсув хімічної рівноваги залежить від об'ємів газоподібних вихідних речовин та продуктів реакції. Щоб

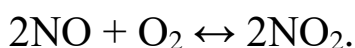
визначити вплив тиску на зсув рівноваги, необхідно порахувати число моль газоподібних речовин в лівій і правій частині рівняння. У приведеному вище прикладі в лівій частині міститься 4 моль (4 об'єма), а в правій – 2 моль (2 об'єма). Оскільки збільшення тиску повинне сприяти процесу, який веде до зменшення об'єму, то в даному випадку рівновага зміститься праворуч. Зменшення тиску змістить рівновагу вліво.

Якщо ж в рівнянні оборотної реакції



число моль в лівій частині дорівнює числу моль в правій частині, то зміна тиску не викликає зсуву хімічної рівноваги.

Розглянемо вплив тиску на газофазну реакцію:



Збільшимо тиск в 2 рази, тобто об'єм зменшиться в 2 рази, а концентрації збільшаться в 2 рази. До зсуву рівноваги:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [\text{NO}]^2[\text{O}_2]; v_{\text{зв}} = k_{\text{зв}} [\text{NO}_2]^2.$$

Після зсуву рівноваги:

$$v_{\text{пр}}' = k_{\text{пр}}(2[\text{NO}])^2 2[\text{O}_2] = 8k_{\text{пр}}[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = 8v_{\text{пр}};$$

$$v_{\text{зв}}' = k_{\text{зв}}(2[\text{NO}_2])^2 = 4k_{\text{зв}}[\text{NO}_2]^2 = 4v_{\text{зв}}.$$

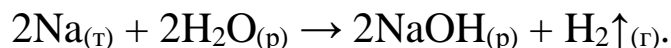
Таким чином, в результаті збільшення тиску швидкість прямої реакції збільшується в 8 разів, а зворотної – в 4 рази. Рівновага порушиться: пряма реакція деякий час переважатиме над зворотною. Після того, як швидкості реакцій порівняються, знов встановиться рівновага, але кількість NO_2 зросте – рівновага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

Завдання для самоконтролю

1. Що вивчає хімічна кінетика?
2. Від яких факторів залежить швидкість хімічної реакції? В яких одиницях вимірюється швидкість реакції?
3. Дайте визначення ЗДМ. Чи правильно у якості показників ступенів використовувати стехіометричні коефіцієнти?

4. Що називають константою швидкості хімічної реакції, у чому полягає її фізичний зміст?

5. Напишіть кінетичні рівняння реакцій:



6. Який фактор визначає можливість здійснення хімічної реакції при зіткненні частинок реагентів? Що називають енергією активації та активованим комплексом?

7. Сформулюйте правило Вант-Гоффа. Що називають температурним коефіцієнтом швидкості реакції? Які значення він набуває?

8. Як зміниться швидкість реакції з γ рівним 3 при зниженні температури від 85 до 55 °С?

8. Що називають каталітичними реакціями, каталізаторами та інгібіторами?

9. У чому полягає гомогенний і гетерогенний каталіз? В реакції $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}} 2\text{CO}_{2(\text{г})}$ проявляється гомогенний або гетерогенний каталіз.?

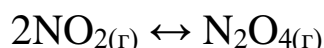
10. Дайте характеристику оборотних і необоротних реакцій. Оборотною чи необоротною є хімічна реакція термічного розкладання калій нітрату:



11. Який стан хімічної системи називають хімічною рівновагою? Які концентрації реагентів називають рівноважними?

12. У чому полягає динамічний характер хімічної рівноваги?

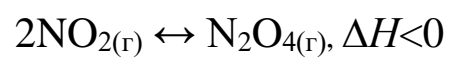
13. Якими параметрами характеризується хімічна рівновага? Для реакції:



напишіть вираз для швидкості прямої, зворотної реакції та константи рівноваги.

14. До чого приводить змінення одного з параметрів хімічної рівноваги?

15. Охарактеризуйте зміщення рівноваги



при зниженні температури.

Розділ 5

ТЕОРІЯ РОЗЧИНІВ

5.1 Поняття про дисперсні системи та їхня класифікація

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

Дисперсні системи – це гетерогенні системи, у яких одна речовина є роздріблена і розподілена у вигляді більш-менш дрібних частинок у середовищі іншої речовини. Роздріблена і розподілена речовина називається *дисперсною фазою*, а те середовище, у якому 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 частинок дисперсної фази, включає три групи: низько-дисперсні, колоїдно-дисперсні і молекулярно- і іонно-дисперсні системи (таблиця 5.1). З розглянутих трьох груп найбільш всебічному і глибокому вивченню піддалися молекулярно- і іонно-дисперсні системи, відомі за назвою молекулярних розчинів. Такі системи є стійкими. Вони відносяться до гомогенних (однорідних) систем. Ступенем дисперсності називається величина зворотна середньому діаметрові частинок дисперсної фази:

$$D = \frac{1}{2\bar{r}},$$

де \bar{r} – середній радіус частинок дисперсної фази.

Класифікація дисперсних систем за ступенем дисперсності

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

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 «гігантських» розмірів $\sim 10^{-7}-10^{-9}$ м.

Якщо всі частинки дисперсної фази мають однакові розміри, то такі системи називають монодисперсними. Частинки неоднакового розміру дають полідисперсні системи. Форма частинок дисперсної фази може бути сферичною, пластинчастою, паличкоподібною. Якщо частинки дисперсної фази не зв'язані, то система називається вільнодисперсною (рис. 5.1).

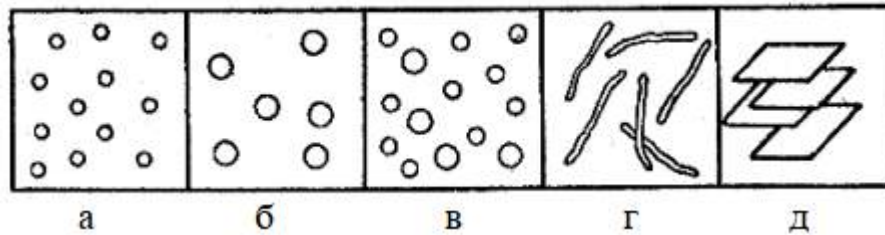


Рис. 5.1. Вільнодисперсні системи: (а–в) – корпускулярно-; г – волокнисто-; д – плівково-дисперсні; а, б – монодисперсні; в – полідисперсна система

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 (таблиця 5.2). Індекси: 1– дисперсійне середовище, 2 – дисперсна фаза.

Таблиця 5.2

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом

Вид золю	Позначення	Приклади
Аерозолі	$\Gamma_1-\Gamma_2$	Дисперсні системи не існують
	Γ_1-P_2	Тумани
	Γ_1-T_2	Пили (низькодисперсні); дими (високодисперсні)
Ліозолі	$P_1-\Gamma_2$	Рідкі піни
	P_1-P_2	Емульсії (молоко, латекс)
	P_1-T_2	Суспензії (низькодисперсні); золі (високодисперсні)
Літозолі	$T_1-\Gamma_2$	Тверді піни (пемза, пінопласта, хліб)
	T_1-P_2	Перли ($CaCO_3 + H_2O$)
	T_1-T_2	Бетон, металокераміка, сплави, емалі, кольорове скло, дорогоцінні камені

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 та органозолі, якщо дисперсійним середовищем є яка-небудь органічна рідина.

5.2 Способи вираження концентрацій розчинів

Розчинами називають однорідні (гомогенні) системи, які складаються з двох або більше компонентів, відносна кількість яких може змінюватися у широких межах без порушення однорідності.

Компонентами розчину називають розчинник та розчинені речовини. *Розчинник* – це середовище, в якому розчинені речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або іонів. Розчинником прийнято вважати компонент, агрегатний стан якого не змінюється при утворенні розчину. Якщо обидва компоненти до розчинення знаходились в одному агрегатному стані, то розчинником вважається компонент, взятий у більшій кількості.

Класифікації розчинів за ознаками:

- залежно від природи розчинника розчини поділяють на водні та неводні (спиртові, бензольні тощо);
- залежно від концентрації іонів Гідрогену розчини можуть бути кислотними, нейтральними та лужними;
- залежно від агрегатного стану розчинника та розчиненої речовини розчини поділяють на газоподібні, рідкі та тверді.

Прикладом газоподібного розчину є повітря. Воно складається з азоту, кисню, карбон(IV) оксиду, водяної пари та благородних газів. Повітря є гомогенною системою. До твердих розчинів відносяться сплави металів.

Найбільш поширеними і вивченими є рідкі водні розчини які мають велике значення у природі і техніці. Рослини засвоюють речовини у вигляді розчинів. Всі природні води є розчинами. Багато хімічних реакцій протікають в розчинах.

Склад розчинів виражається концентраціями. *Концентрація розчину* – це вміст розчиненої речовини в певній масовій або об'ємній кількості розчину або розчинника. Для приблизного вираження концентрацій розчинів застосовують

терміни концентрований і розведений розчини. Концентрований розчин містить такі кількості розчиненої речовини, які порівнянні з кількістю розчинника. Розведений розчин містить дуже малу кількість розчиненої речовини в порівнянні з кількістю розчинника. Існують різні способи чисельного вираження концентрацій розчинів: масова доля розчиненої речовини, мольна частка, молярна, моляльна, нормальна концентрації та інші.

Масова частка розчиненої речовини ω – це безрозмірна величина, яка дорівнює відношенню маси розчиненої речовини до загальної маси розчину. Масову частку виражають в долях речовини або у відсотках:

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{р-ну}}},$$

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

$m_{\text{р-ну}}$ – маса розчину.

Мольна частка N – це відношення кількості розчиненої речовини або розчинника до суми кількостей всіх речовин, які складають розчин. Мольну частку позначають N_1 для розчинника; N_2, N_3, N_4 – для розчинених речовин. Для розчину, який складається з компонентів А, Б, В:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_B}; N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_B}; N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_B},$$

де n_A, n_B, n_B – кількість кожного компоненту у даному розчині.

Сума мольних часток компонентів розчину дорівнює одиниці:

$$N_A + N_B + N_B = 1.$$

Молярна концентрація C_M – це кількість розчиненої речовини, яка міститься в одному літрі розчину. C_M вимірюється в моль/л:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V},$$

де m і M – маса та молярна маса розчиненої речовини;

V – об'єм розчину.

Молярна концентрація або молярність m – це кількість розчиненої речовини, яка припадає на 1 кг розчинника в даному розчині, виражається в моль/кг:

$$m = \frac{n}{m_{\text{розчинника}}},$$

де n – кількість розчиненої речовини, моль;

$m_{\text{розчинника}}$ – маса розчинника, кг.

Наприклад, 1 m розчину КОН означає, що у кілограмі води даного розчину знаходиться 1 моль КОН, тобто 56 г.

Нормальна (еквівалентна) концентрація C_H (або N) – це відношення числа еквівалентів розчиненої речовини в розчині до об'єму розчину, виражається в моль-еквівалент/л або н:

$$C_H = \frac{m}{E \cdot V},$$

де E – еквівалентна маса розчиненої речовини.

Розрахунок еквівалентів E складних речовин:

$$E_{\text{кислоти}} = \frac{M_{\text{кислоти}}}{\text{основність кислоти (число H)}}.$$

Наприклад,

$$E_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{2} = \frac{34}{2} = 17 \text{ г/моль}.$$

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

Наприклад,

$$E_{\text{Ba(OH)}_2} = \frac{M_{\text{Ba(OH)}_2}}{2} = \frac{171}{2} = 85,5 \text{ г/моль}.$$

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

Наприклад,

$$E_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{2 \cdot 3} = \frac{342}{6} = 57 \text{ г/моль.}$$

Титр T – маса речовини (г), яка міститься в 1 мл розчину, виражається в г/мл:

$$T = \frac{m}{V}.$$

Наприклад, якщо в 1 л розчину міститься 60 г луґу, то титр цього розчину дорівнює:

$$T = \frac{60}{1000} = 0,06 \text{ г/мл.}$$

Між титром та нормальною концентрацією існує залежність:

$$T = \frac{C_{\text{н}} \cdot E}{1000}.$$

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

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{\text{н2}}}{C_{\text{н1}}} \text{ або } V_1 \cdot C_{\text{н1}} = V_2 \cdot C_{\text{н2}}.$$

Закон еквівалентів є наслідком того, що розчини з однаковою концентрацією реагують між собою у рівних об'ємах, оскільки містять рівні кількості моль-еквівалентів.

5.3 Розчинність і процес розчинення

5.3.1. Розчинність речовин

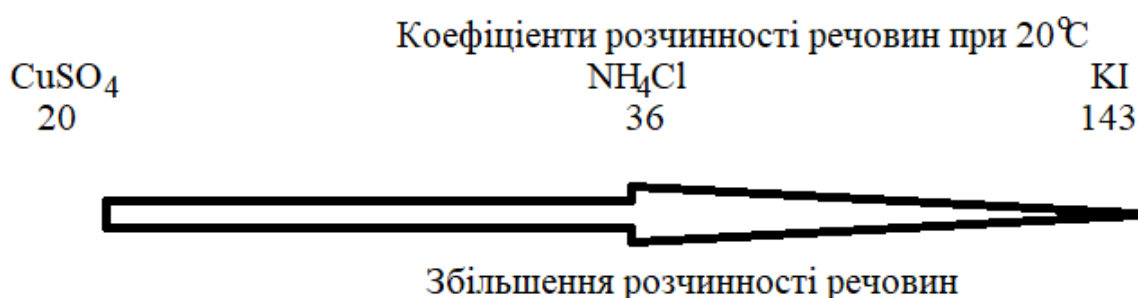
Розчинність – це здатність речовин розчинятися в тому чи іншому розчиннику за даних умов.

В міру збільшення концентрації розчиненої речовини зростає швидкість зворотного процесу – кристалізації. У системі встановлюється рівновага, при якій за одиницю часу розчиняється стільки молекул, скільки їх виділяється з розчину.

Насичений розчин – це розчин, який знаходиться в рівноважному стані з речовиною, що розчиняється.

Концентрацію речовини у насиченому розчині за даної температури називають *розчинністю*. Розчинність можна виражати у моль/л, г/л або у грамах безводної речовини, яка насичує 100 г розчинника за даної температури – *коефіцієнт розчинності* k_s .

Наприклад, згідно з коефіцієнтами розчинності деяких солей їх можна розташувати в ряд, збільшення їх розчинності:



Можна навести відносну класифікацію сполук за їх розчинністю (таблиця 5.3).

Таблиця 5.3

Класифікація сполук відповідно до їх коефіцієнтів розчинності

Коефіцієнт розчинності	Класифікаційна група
>10	Добре розчинні
<1	Малорозчинні
<0,01	Практично нерозчинні

Умови розчинності. Розчинність речовин залежить від природи розчинника і речовини, від умов розчинення: температури, тиску, концентрації, наявності інших розчинених речовин. Речовини, для яких характерний іонний або полярний тип зв'язку, краще розчиняються у полярних розчинниках (вода, ацетатна кислота, амоніак, спирти). Речовини з неполярним або малополярним типом зв'язку добре розчиняються в неполярних розчинниках (бензен, ацетон, сірковуглець).

Розчинність більшості твердих речовин зростає з підвищенням температури. Причиною є витрати енергії на руйнування кристалічної решітки. Залежність розчинності

речовин від температури – криві розчинності, отримують експериментально (рис. 5.2).

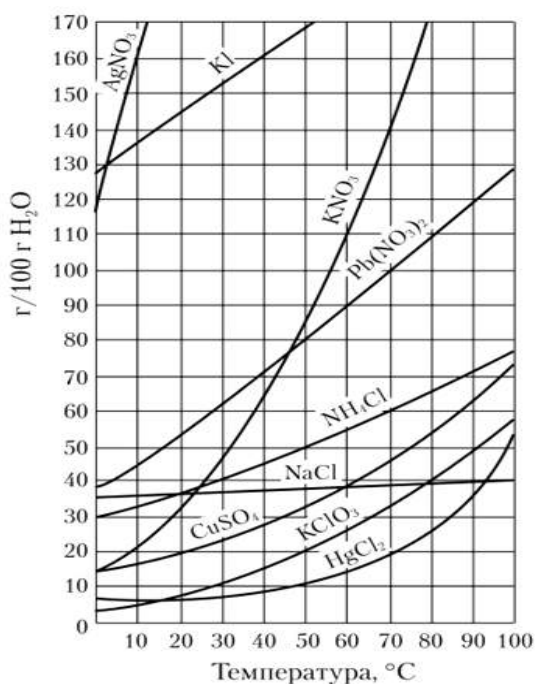


Рис. 5.2. Криві розчинності твердих речовин

Кристалізація – це процес виділення речовини при охолодженні насиченого розчину. За повільного охолодження насиченого розчину кристалізація може не відбутися. У цьому випадку отримують *пересичений розчин*, який містить більшу масу розчиненої речовини, ніж її може розчинитися за даної температури.

Розчинність рідин у рідинах може бути повною чи обмеженою. При повній взаємній розчинності рідини змішуються у будь-яких співвідношеннях. Прикладом є розчини етанолу у воді. Більш поширена обмежена розчинність, при якій рідини утворюють два шари (наприклад, анілін – вода). Підвищення температури призводить до збільшення взаємного розчинення рідин.

Критична температура розчинення – це температура, при якій обмежена взаємна розчинність рідин переходить в необмежену. Наприклад, критична температура розчинення в системі «фенол – вода» дорівнює 68,8 °C.

Розчинність газів у рідинах залежить від температури та тиску. Розчинність газів у воді є екзотермічним процесом, тому

з підвищенням температури розчинність газів зменшується. При кип'ятинні води з неї можна видалити розчинені гази.

Розчинність газів в органічних розчинниках супроводжується поглинанням теплоти, тому розчинність газів зростає з підвищенням температури.

Залежність розчинності газів від тиску виражають *законом Генрі*: маса газу, який розчиняється за сталої температури в даному об'ємі рідини, прямо пропорційна парціальному тиску газу:

$$C = kp,$$

де C – масова концентрація газу в насиченому розчині;

p – парціальний тиск газу;

k – коефіцієнт пропорційності (константа Генрі).

Закон Генрі стосується лише дуже розведених розчинів при порівняно невисокому тиску і відсутності хімічної взаємодії молекул газів.

5.3.2. Механізм утворення розчинів

Розчинення – це процес самоплинного розподілу розчиненої речовини між молекулами розчинника. Розчинення супроводжується зміною об'єму і забарвлення розчину, виділенням або поглинанням теплоти.

Контракція – це зменшення сумарного об'єму двох різних рідин при їх змішуванні. Наприклад, при утворенні 50 %-розчину спирта у воді об'єм зменшується на 6 %. Контракція обумовлена утворенням водневих зв'язків між гідроксогрупами молекул спирту та молекулами води та руйнуванням структури води.

Теплота розчинення – це кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при розчиненні 1 моль речовини за даних умов.

Сукупність усіх процесів, які виникають внаслідок появи в розчиннику розчиненої речовини, називають *сольватацією* (для водних розчинів – *гідратацією*). Внаслідок сольватації утворюються *сольвати* – сполуки змінного складу при взаємодії

молекул розчинника з частинками розчиненої речовини. Якщо розчинником є вода, то сольвати називаються *гідратами*.

При розчиненні іонних сполук процес сольватації починається з орієнтації диполей води відносно іонів у кристалічній решітці. Виникає іон-дипольна взаємодія, внаслідок чого іони відриваються від кристала, гідратуються та дифундують до розчинника (рис. 5.3).

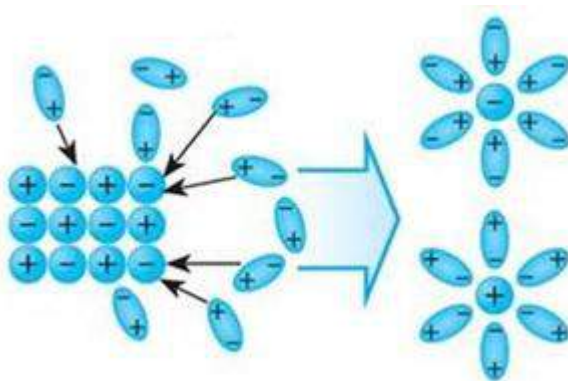
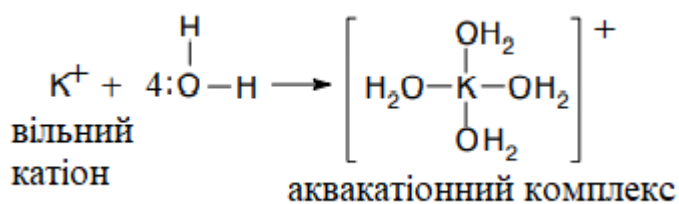
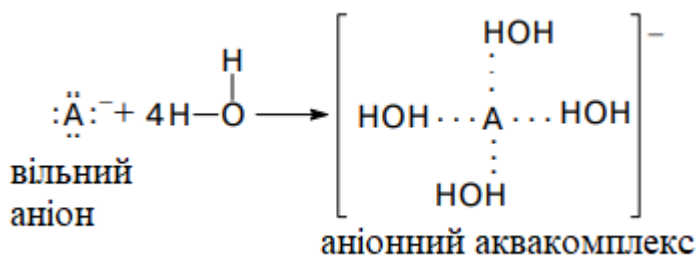


Рис. 5.3. Механізм розчинення сполук з іонним типом зв'язку

Гідратовані аквакомплекси утворюються як за рахунок електростатичних сил, так і за рахунок донорно-акцепторної взаємодії. У катіонних аквакомплексах іони зв'язані з молекулами води за рахунок донорно-акцепторної взаємодії є акцепторами, а молекули води – донорами електронів:



Аніонні аквакомплекси утворюються за рахунок водневого зв'язку:



Енергія зв'язку молекул води з катіонами більша, ніж енергія зв'язку аніонів з молекулами води. Аквакомплекси оточені молекулами води за рахунок водневих зв'язків.

При розчиненні сполук з ковалентним полярним типом зв'язку гідрати утворюються при диполь-дипольній взаємодії. Молекули води поляризують полярну молекулу розчиненої речовини, викликаючи роз'єднання полюсів молекули. Відбувається дисоціація полярної молекули (рис. 5.4).

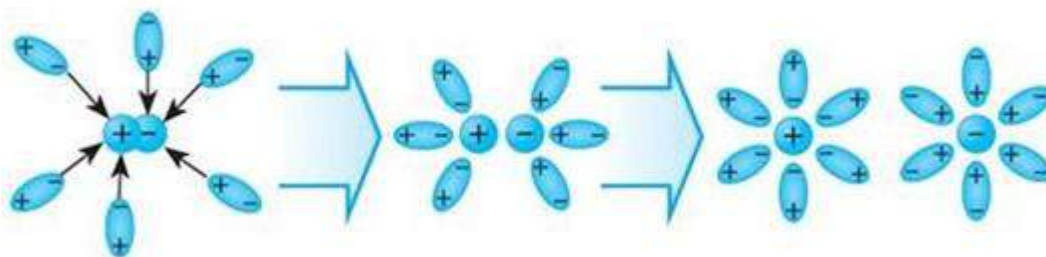


Рис. 5.4. Механізм розчинення сполук з ковалентним типом зв'язку

Гідратація є екзотермічним процесом. *Теплота гідратації* – це теплота, яка виділяється при гідратації 1 моль іонів, виражають в кДж/моль.

Одним із наслідків гідратації є здатність речовин при виділенні з розчину зв'язувати деяку кількість води з утворенням кристалогідратів, наприклад $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Кристалогідрати* – це кристали, що містять молекули кристалізаційної води і утворюються, якщо в кристалічній решітці катіони утворюють міцніший зв'язок з молекулами води, ніж зв'язок між катіонами і аніонами в кристалі безводної речовини. Кристалогідрати є нестійкими сполуками, за нагрівання вони втрачають воду. Кристалогідрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ виділяє воду вже за кімнатної температури, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ втрачає воду за 32 °С, для зневоднення $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ потрібне сильне нагрівання.

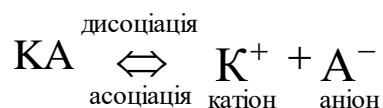
5.4 Властивості розчинів електролітів

5.4.1. Теорія електrolітичної 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 C₆H₁₂O₆, етиловий спирт C₂H₅OH).

Електролітична дисоціація – це процес розпаду електролітів на іони внаслідок дії полярних молекул розчинника (при розчиненні у воді). Зворотний процес – об'єднання іонів у молекулу, називається *асоціація*:



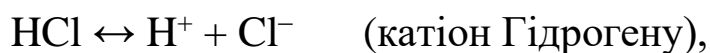
Теорія електролітичної дисоціації вперше була сформульована Сванте Арреніусом. Розглянемо основні положення цієї теорії:

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

2. Кожен електроліт утворює два типи іонів: катіони (позитивно заряджені частинки) та аніони (негативно заряджені частинки).

3. Під дією електричного струму позитивно заряджені іони (катіони) рухаються до катода, а негативно заряджені іони (аніони) рухаються до анода.

В кислот, гідроксидів і солей катіонами є іони Гідрогену або металу, аніонами – кислотні залишки або гідроксид-іони. Наприклад, при повній дисоціації сильних кислот та лугів утворюються наступні катіони:

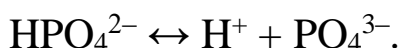


Сума зарядів катіонів в розчині дорівнює сумі зарядів аніонів, тому розчин залишається електронейтральним. Властивості іонів відрізняються від властивостей електронейтральних атомів і молекул.

Діелектрична проникність розчинника ϵ показує у скільки разів сила взаємодії між двома зарядами у даному середовищі менша, ніж у вакуумі. Розчинники з великим значенням

діелектричної проникності сприяють дисоціації, але не викликають її. Молекули електролітів у малополярних і неполярних розчинниках не дисоціюють на іони.

Дисоціація молекул може бути повною або частковою. Це залежить від природи хімічного зв'язку у молекулі. Сполуки спочатку дисоціюють за іонним, потім – за полярним ковалентним зв'язком:



Кількісною характеристикою розпаду молекул на іони є ступінь електролітичної дисоціації α , яку виражають у процентах або долях одиниці. *Ступінь дисоціації* дорівнює частці молекул, які в розчині розпалися на іони, або відношенню числа молекул електроліту, які розпалися на іони n , до загального числа розчинених молекул N :

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100 \text{ \%}.$$

Класифікація електролітів за силою дисоціації. За ступенем дисоціації електроліти підрозділяють на сильні, середні і слабкі. Якщо ступінь дисоціації більше 30 % ($\alpha > 0,3$) – це сильний електроліт; 3 % < α < 30 % ($0,03 < \alpha < 0,3$) – електроліт середньої сили; $\alpha < 3$ % ($\alpha < 0,03$) – слабкий електроліт.

Чим менше pK_a ($pK_a = -\lg K_d$), тим сильніший електроліт.

Сильні електроліти:

- кислоти – хлоридна кислота HCl, бромідна кислота HBr, йодидна кислота HI (найсильніша кислота), нітратна кислота HNO₃, сульфатна кислота H₂SO₄;

- гідроксиди – літію LiOH, натрію NaOH, калію KOH, барію Ba(OH)₂ і кальцію Ca(OH)₂ (луги);

- майже всі солі.

Сильні електроліти при розчиненні у воді практично повністю дисоціюють на іони, в рівняннях пишуться у вигляді іонів.

Електроліти середньої сили (малочисельна група сполук):

- кислоти – сульфїтна кислота H_2SO_3 , нїтритна кислота HNO_2 , ортофосфатна кислота H_3PO_4 , деякі органїчні кислоти, наприклад, формиатна HCOOH , оксалатна $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$;

- гїдроксиди – $\text{Mg}(\text{OH})_2$;

- солї – CdCl_2 , ZnCl_2 .

Слабкі електроліти:

- кислоти – фторидна кислота HF , цїанїдна кислота HCN , сульфїдна кислота H_2S , карбонатна кислота H_2CO_3 , силїкатна кислота H_2SiO_3 , боратна кислота H_3BO_3 , майже всі органїчні кислоти, наприклад, ацетатна кислота CH_3COOH ;

- гїдроксиди – амонїю NH_4OH та інші малорозчинні та амфотерні гїдроксиди.

Електроліти середньої сили і слабкі об'єднують в одну групу – «слабкі електроліти», вони характеризуються ступінчастою дисоціацією, при розчиненні у воді дисоціюють на іони лише частково, у рівняннях пишуться у вигляді молекул.

Чинники, що впливають на ступїнь дисоціації:

- природа розчиненої речовини;

- природа розчинника;

- температура розчину;

- концентрація розчину;

- наявність однойменних іонів.

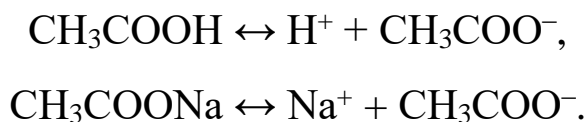
Вплив природи розчинника на ступїнь дисоціації, наприклад, розчин HCl у воді є сильним електролітом, а у бензені – слабким.

Вплив температури на ступїнь дисоціації: у розчинах сильних електролітів з підвищенням температури ступїнь дисоціації зменшується; у розчинах слабких електролітів за підвищення температури до $60\text{ }^\circ\text{C}$ ступїнь дисоціації збільшується, при подальшому підвищенні температури – зменшується, тобто значення α проходить через максимум.

Вплив концентрації розчину на ступїнь дисоціації: із зменшенням концентрації розчину ступїнь дисоціації електроліту збільшується.

Вплив однойменних іонів на ступїнь дисоціації можна пояснити на основі принципу Ле Шательє, згідного якого при збільшенні концентрації однойменних іонів у розчині електроліту ступїнь дисоціації зменшується. Наприклад, при

додаванні до розчину ацетатної кислоти натрій ацетату, підвищується концентрація ацетат-іонів і рівновага дисоціації CH_3COOH зміщується у сторону недисоційованих молекул (вліво):



Аналогічний ефект досягається при підкисленні розчину внаслідок підвищення концентрації H^+ -іонів.

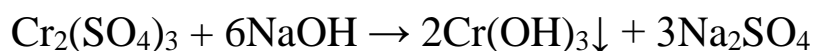
Навпаки, якщо до розчину ацетатної кислоти додати розчин NaOH , рівновага дисоціації зміститься праворуч, оскільки OH^- -іони утворюють з катіонами H^+ слабкий електроліт – воду, концентрація вільних іонів H^+ зменшується:



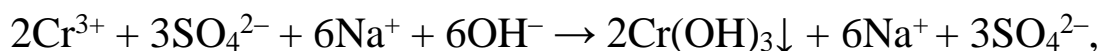
5.4.2. Іонні рівняння реакцій

Реакції у розчинах електролітів здійснюються за допомогою іонів та молекул, їх записують у вигляді іонно-молекулярних рівнянь, які можуть бути повними і скороченими. Повні рівняння містять іони та молекули, що знаходяться у реакційному середовищі. Скорочені рівняння містять тільки ті іони та молекули, які безпосередньо приймають участь у реакції. При складанні іонних рівнянь сильні електроліти пишуться в вигляді іонів, слабкі електроліти, малорозчинні, газоподібні речовини та комплексні іони записують у вигляді молекул.

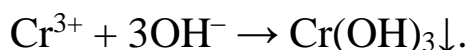
Наприклад, для молекулярного рівняння реакції:



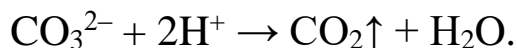
повне іонно-молекулярне рівняння має вигляд:



а скорочене іонне рівняння містить лише іони, які приймають участь у взаємодії:



Рівновага реакцій у розчинах електролітів завжди зміщена у сторону утворення слабких електролітів – малорозчинних, газоподібних та комплексних сполук, наприклад:



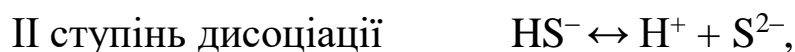
5.4.3. Рівновага у розчинах слабких електролітів

Слабкі електроліти у розчинах лише частково дисоціюють на іони. Процес дисоціації є оборотним. Через деякий час у розчині встановлюється рівновага, яка підлягає закону дії мас. *Константою дисоціації* K_d називають константу рівноваги, яка відповідає дисоціації слабого електроліту. Подібно до ступеня дисоціації K_d є кількісною мірою дисоціації електроліту. Чим більше значення константи дисоціації електроліту, тим краще він дисоціює у розчині, тим вище концентрація його іонів. K_d не залежить від концентрації електроліту. Вона змінюється залежно від температури, природи розчинника та розчиненої речовини. K_d має розмірність моль/л.

Як приклад запишемо ступінчасті константи дисоціації слабкої кислоти H_2S і слабого гідроксиду $\text{Cd}(\text{OH})_2$:



$$K_{d1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$



$$K_{d2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$



$$K_d = K_{d1} \cdot K_{d2} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$



$$K_{д1} = \frac{[\text{CdOH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Cd}(\text{OH})_2]},$$

II ступінь дисоціації $\text{CdOH}^+ \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{OH}^-$,

$$K_{д2} = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CdOH}^]}.$$

Сумарно $\text{Cd}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$,

$$K_{д} = K_{д1} \cdot K_{д2} = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{Cd}(\text{OH})_2]}.$$

У розчинах багатоосновних кислот та багатокислотних гідроксидів найбільша концентрація іонів зумовлена першим ступенем дисоціації, відповідно $K_{д1} > K_{д2} > K_{д3}$.

Закон розведення Оствальда. Для рівняння електролітичної дисоціації одноосновної кислоти



вираз для константи дисоціації має вигляд

$$K_{д} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

Якщо позначити вихідну молярну концентрацію кислоти C_M , а ступінь її дисоціації α , то у стані рівноваги концентрації Гідроген-іона і аніонів дорівнюють

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha C_M,$$

а концентрація недисоційованих молекул

$$[\text{HA}] = C_M - \alpha C_M = (1 - \alpha)C_M.$$

Тоді вираз $K_{д}$ виглядає наступним чином

$$K_{д} = \frac{\alpha^2 C_M^2}{(1 - \alpha)C_M} = \frac{\alpha^2 C_M}{(1 - \alpha)}.$$

Оскільки у розчинах слабких електролітів ступінь дисоціації досить малий, то $(1 - \alpha) = 1$, тоді:

$$K_d = \alpha^2 C_M.$$

Закон Оствальда виражає залежність ступеня дисоціації слабкого електроліту від концентрації розчину:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}}.$$

Користуючись законом Оствальда, обчислюють кислотність середовища слабкого електроліту:

$$[H^+] = \alpha C_M = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}} C_M = \sqrt{K_d \cdot C_M}.$$

Аналогічно $[OH^-] = \sqrt{K_d \cdot C_M}.$

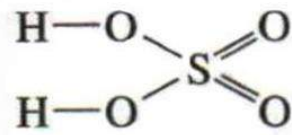
5.4.4. Кислоти, гідроксиди та солі як електроліти

Кислоти з точки зору теорії електролітичної дисоціації – це електроліти, які при дисоціації утворюють катіони Гідрогену та кислотні залишки – аніони. Наприклад, дисоціація сильної хлоридної кислоти:

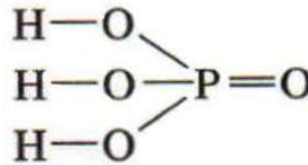


Основність кислот визначається числом іонів Гідрогену, які утворюються при дисоціації однієї її молекули. Так HCl, HNO₃ – одноосновні кислоти; H₂S, H₂SO₄, H₂CO₃ – двоосновні кислоти; H₃PO₄, H₃AsO₄ – трьохосновні кислоти. Двох- и багато основні кислоти дисоціюють ступінчасто.

Переважно у оксокислотах атоми Гідрогену зв'язані з атомами Оксигену, а не з центральним атомом аніону. Саме ці атоми Гідрогену і відщеплюються за дисоціації кислоти у водному розчині і приймають участь у кислотно-основній взаємодії, тобто визначають основність кислоти.

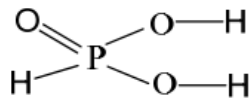


Сульфатна кислота

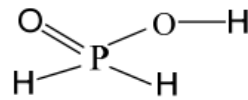


Фосфатна кислота

Для більшості неорганічних кислот, загальна кількість атомів Гідрогену в молекулі відповідає основності кислоти, але це не завжди так. Наприклад, фосфітна кислота є двоосновною, а гіпофосфітна кислота – одноосновною

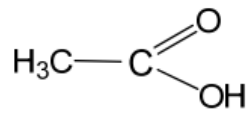


Фосфітна кислота

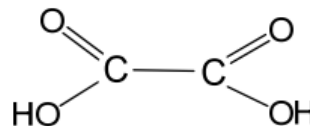


Гіпофосфітна кислота

Для органічних кислот загальна кількість атомів Гідрогену у молекулі, у більшості випадків, не відповідає основності кислоти. Основність органічних кислот визначається кількістю карбоксильних груп у молекулі, наприклад, ацетатна кислота одноосновна, а оксалатна кислота – двоосновна.



Ацетатна (оцтова) кислота



Оксалатна (щавлева) кислота

Закономірності змінення сили кислот. Чим більший аніонний радіус, тим менше тяжіння галогенід-іону до H^+ , тим сильніша кислота. Тому у ряді кислот $HF < HCl < HBr < HI$ їх сила збільшується. HI – найсильніша із кислот.

Чим вище ступінь окиснення елемента в кислоті, тим більша її сила. Наприклад $\alpha_{H_2SO_4} > \alpha_{H_2SO_3}$. Сила кислот зростає у ряді: $HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$.

Силу оксигенвмісних кислот можна визначити за формулою $E(OH)_mO_n$, Якщо $n < 2$ – кислота слабка, $n > 2$ – сильна. Зв'язок сили кислоти з числом атомів Оксигену, що не входять до складу групи OH^- , можна пояснити так. Атом Оксигену як більш негативний, ніж атом елемента притягує до себе спільні електронні пари. У результаті електронна густина від атома Оксигену в групі OH^- зміщується до атома елемента.

Чим більшим є число атомів Оксигену, що не входять до групи OH^- , тим полярніший зв'язок між атомами Оксигену та Гідрогену в групі OH^- і тим сильніша кислота.

Докладнішу класифікацію можна уявити, якщо використовувати правило Полінга: якщо уявити формулу оксокислоти у загальному вигляді H_pEO_q , то за різницею $(q-p)$ можна зробити оцінювання кислоти, у якої кислоти $(q-p)$ є більшою, та кислота і є сильнішою:

$q-p = 0$ – кислота дуже слабка, HClO , H_6TeO_6 , H_3BO_3 , H_3AsO_3 , H_4SiO_4 ;

$q-p = 1$ – кислота слабка, HClO_2 , HNO_2 , H_2SiO_3 ;

$q-p = 2$ – кислота сильна, HClO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , HNO_3 ;

$q-p = 3$ – кислота дуже сильна, HClO_4 , HBrO_4 , HMnO_4 .

Заміна одного атома Оксигену у оксокислоті на атом Флуору веде до різкого збільшення сили кислоти. Прикладом може бути фторсульфатна кислота HSO_3F . Такі кислоти одержали назву суперкислот. До цього класу кислот належать і кислоти із комплексним аніоном, наприклад, HSbF_6 , HBF_4 , H_2SiF_6 .

Спільні властивості кислот:

- кислий смак
- здатність брати участь у реакції нейтралізації
- здатність змінювати колір індикатора лакмусу на червоний.

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



Гідроксиди у воді дисоціюють на іони метала 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.

Спільні властивості гідроксидів:

- мильний смак
- здатність брати участь у реакції нейтралізації

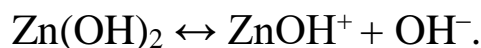
– здатність змінювати колір індикатора лакмусу на синій, а фенолфталеїну – на рожевий.

Амфотерні гідроксиди – це гідроксиди, які у 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 прояву різних властивостей амфотерного гідроксида $\text{Zn}(\text{OH})_2$ у процесі дисоціації та реакції нейтралізації.

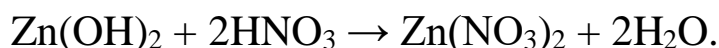
Дисоціація $\text{Zn}(\text{OH})_2$ у лужному розчині відбувається за кислотним типом:



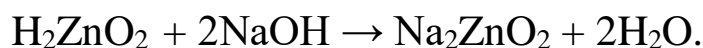
а у кислому середовищі – за основним типом:



Участь в реакції нейтралізації з сильною кислотою як гідроксид:



Участь в реакції нейтралізації з сильним гідроксидом як кислота:



Солі – це електроліти, які при дисоціації утворюють катіони металів і аніони кислотних залишків. Так як всі іони металів та аніони різні, то солі не мають спільних властивостей як електроліти. Запишемо рівняння дисоціації середньої солі:

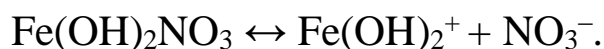


В залежності від складу розрізняють наступні типи солей: середні MgCl_2 , Na_2CO_3 ; кислі NaHCO_3 , KH_2PO_4 ; основні MgOHCl , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$; подвійні $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$; комплексні MgSiF_6 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

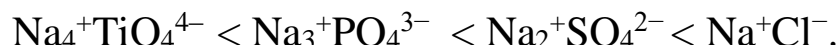
Кислі солі (NaHCO_3 , KH_2PO_4) як сильні електроліти дисоціюють наступним чином:



Основні солі (MgOHCl , $\text{Fe(OH)}_2\text{NO}_3$) як сильні електроліти дисоціюють наступним чином:



Сила солей збільшується при зменшенні заряду іонів, які складають сіль:



5.4.5. Дисоціація води. Іонний добуток води

Експериментально встановлено, що чиста вода проводить електричний струм. Це свідчить про те, що молекули води частково дисоціюють на іони:



На основі закону дії мас константа електролітичної дисоціації води має вигляд:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}, \text{ при } 22 \text{ }^\circ\text{C},$$

де $[\text{H}_2\text{O}]$ – рівноважна молярна концентрація недисоційованих молекул води. $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль / л.}$

Тоді

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

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ – стала за даної температури, яку називають іонним добутком води.

У чистій воді концентрація OH^- -іонів дорівнює концентрації H^+ -іонів:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль / л.}$$

На основі іонного добутку води обчислюють концентрації $[H^+]$ і $[OH^-]$ за формулами:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad \text{та} \quad [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Якщо до чистої води додати кислоти, то $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, а $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/л. Навпаки, якщо до води додати лугу, то $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, а $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л.

Концентрація іонів Гідрогену у розчині характеризує його кислотність, яку позначають водневим показником рН. *Водневий показник* рН дорівнює десятковому логарифму концентрації іонів Гідрогену зі знаком мінус:

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

За допомогою рН кислотність середовища позначають так: нейтральне – рН=7, кисле – рН < 7, лужне – рН > 7.

Аналогічно концентрацію гідроксид-іонів виражають через показник рОН, який є десятковим логарифмом концентрації гідроксид-іонів зі знаком мінус:

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

Якщо прологарифмувати обидві частини рівняння для K_{H_2O}

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

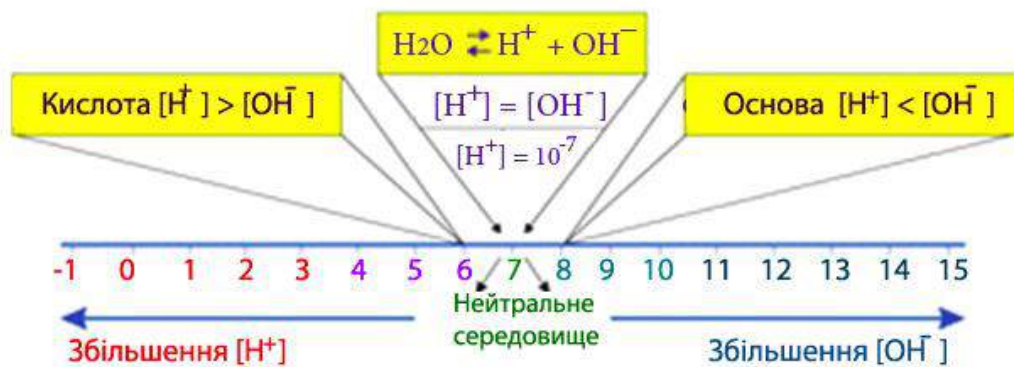
враховуючи, що рН= $-\lg[H^+]$ та рОН= $-\lg[OH^-]$ можна записати:

$$pH + pOH = 14.$$

Звідси

$$pH = 14 - pOH \quad \text{та} \quad pOH = 14 - pH.$$

Шкалу кислотності водних розчинів за концентрацією H^+ -іонів та за показником рН можна представити наступним чином:



Приклад розрахунку показників кислотності. Визначити $[\text{OH}^-]$, рН і рОН, якщо концентрація іонів Гідрогену $[\text{H}^+] = 10^{-10}$ моль/л.

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} \text{ моль / л.}$$

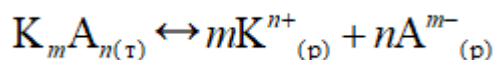
$$\text{pH} = -\lg 10^{-10} = 10 - \text{середовище лужне.}$$

$$\text{pOH} = 14 - 10 = 4.$$

Практично рН розчинів найчастіше визначають за допомогою індикаторів. Індикаторний метод ґрунтується на тому, що різні індикатори змінюють своє забарвлення за різних значень рН: метилоранж за рН = 4,4, лакмус – за рН = 7, фенолфталеїн – за рН = 8,2. Є індикатори, здатні змінювати своє забарвлення у разі послідовної зміни рН.

5.4.6. Рівновага у розчинах малорозчинних сполук. Добуток розчинності

При динамічній рівновазі між твердою фазою (осадом) та іонами у розчині



константу рівноваги можна виразити наступним чином

$$K = \frac{[\text{K}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n}{[\text{K}_m\text{A}_n]}$$

де $[\text{K}_m\text{A}_n]$ – концентрація речовини в осаді, яка при переході

іонів у розчин практично не змінюється, тому її вважають сталою величиною. Тому

$$K[K_m A_n] = \text{ДР}_{K_m A_n} = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n.$$

Таким чином, у насиченому розчині малорозчинної сполуки добуток рівноважних концентрацій його іонів у степені стехіометричних коефіцієнтів за даної температури є величина стала. *Добуток розчинності* характеризує розчинність речовини, тобто чим більше величина ДР, тим більша розчинність речовини за даної температури.

Наприклад, для малорозчинної сполуки:



$$\text{ДР}_{\text{Zn(OH)}_2} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2.$$

Розглянемо розчинність речовин різного складу. Позначимо розчинність S (моль/л), тоді для речовини AgI з рівнянням дисоціації



рівноважні концентрації іонів у розчині дорівнюють концентрації розчиненої сполуки

$$[\text{Ag}^{+}] = [\text{I}^{-}] = S \text{ або } \text{ДР} = [\text{Ag}^{+}] \cdot [\text{I}^{-}] = S^2.$$

Тому

$$S_{\text{AgI}} = \sqrt{\text{ДР}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-16}} = 1,049 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л.}$$

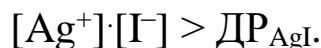
Якщо малорозчинний електроліт дисоціює з утворенням трьох іонів у розчині, наприклад, Ag_2CrO_4 , то вираз його добутку розчинності має вигляд

$$\text{ДР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^{+}]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3.$$

Тому

$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt[3]{\frac{\text{ДР}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-12}}{4}} = 10^{-4} \text{ моль / л.}$$

Умови утворення і розчинення осаду. Малорозчинний електроліт випадає в осад, коли добуток рівноважних концентрацій іонів більший за добуток розчинності, наприклад для речовини AgI



Це досягають додаванням до розчину сильного електроліту, який містить іони Ag^+ або I^- .

Розчинність осадів залежить від природи розчинника, рН-середовища розчину, присутності однойменних іонів, іонів інших електролітів і температури. Осад розчиняється, при зменшенні концентрації одного з іонів у насиченому розчині даного електроліту за рахунок участі у окисно-відновній реакції, зв'язування цих іонів у менш розчинну чи газувату сполуку, слабкий електроліт, комплексний іон. Наприклад, коли іон Ag^+ утворює комплексний іон $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ при додаванні до гетерогенної системи з осадом AgI концентрованого розчину NH_3 .

Розчинність речовини пов'язана з діелектричною проникністю розчинника. Так, розчинність неполярних речовин, як правило, збільшується із зменшенням діелектричної проникності розчинника. Введення неводного розчинника у водний розчин може викликати зниження розчинності неорганічних речовин. Наприклад, так осаджують CaSO_4 у присутності етанолу.

Для зменшення розчинності речовин необхідно ввести до розчину іони, однойменні з осадом. Дійсно, розчинність $\text{Mg}(\text{OH})_2$ дорівнює

$$S_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = \sqrt[3]{\frac{\text{ДР}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л,}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = S = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{OH}^-] = 2S = 2 \cdot 1,65 \cdot 10^{-4} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Додаємо до розчину NaOH, щоб $[\text{OH}^-]$ стала 10^{-2} моль/л. Тоді $[\text{Mg}^{2+}]$, що визначає розчинність $\text{Mg}(\text{OH})_2$ буде дорівнювати

$$S_{\text{Mg(OH)}_2} = [\text{Mg}^{2+}] = \frac{DP}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{10^{-4}} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л,}$$

тобто розчинність Mg(OH)_2 зменшиться у

$$\frac{1,65 \cdot 10^{-4}}{1,8 \cdot 10^{-7}} = 900 \text{ разів.}$$

На розчинність осадів впливають електроліти, які реагують з іонами, що входять до складу осаду. Наприклад, додамо до насиченого розчину Mg(OH)_2 0,01 М розчин HCl . В розчині $[\text{OH}^-]$ зменшується, а оскільки $DP_{\text{Mg(OH)}_2} = \text{const}$, $[\text{Mg}^{2+}]$ збільшиться за рахунок розчинення додаткової кількості осаду. Розчинність Mg(OH)_2 до додавання розчину HCl становила $1,65 \cdot 10^{-4}$ моль/л при концентрації $[\text{OH}^-]$ в насиченому розчині Mg(OH)_2 $3,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Після додавання HCl за концентрації 10^{-2} моль/л концентрація $[\text{OH}^-]$ зменшиться

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль / л,}$$

а концентрація $[\text{Mg}^{2+}]$ збільшиться.

Температура також впливає на розчинність. Процес розчинення більшості малорозчинних сполук у воді, як правило, ендотермічний, тому з підвищенням температури розчинність осадів збільшується. Проте відомі сполуки, розчинність яких із збільшенням температури зменшується, наприклад $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, Ca(OH)_2 , цитрат кальцію тощо.

Завдання для самоконтролю

1. Приведіть визначення і класифікацію розчинів.
2. Які способи вираження складу розчинів існують?
3. Чому дорівнює процентна концентрація розчину, отриманого при змішуванні 300 г 24 % розчину та 150 г 86 % розчину однієї і тієї ж солі?
4. У якому об'ємі 0,5 н розчину K_2CO_3 міститься 3,6 г солі?
5. У чому полягає явище електролітичної дисоціації? Якої фізичний зміст ступеня і константи дисоціації?

6. Запишіть рівняння дисоціації сильних електролітів: $\text{Ba}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

7. Запишіть рівняння ступінчастієї реакції дисоціації та ступінчасті константи дисоціації слабких електролітів: H_3BO_3 і $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

8. Запишіть вираз для константи дисоціації одного зі ступенів дисоціації



9. В яку сторону зміститься рівновага дисоціації

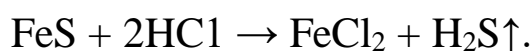


при додаванні солі NaHS ?

10. Запишіть рівняння дисоціації амфотерного гідроксиду $\text{Be}(\text{OH})_2$ як основи та кислоти.

11. Напишіть рівняння дисоціації кислої солі LiH_2BO_3 та основної солі CrOHCl_2 як сильних електролітів.

12. Подайте реакцію



в іонно-молекулярному та скороченому молекулярно-іонному вигляді.

13. Приведіть математичний вираз закону розведення Оствальда. Для яких електролітів застосуємо цей закон?

14. Розрахуйте ступінь дисоціації 0,1 М розчину CH_3COOH , якщо $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

15. Чому дорівнює концентрація H^+ -іонів в 0,01 М розчині CH_3COOH , якщо $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$?

16. Що називають іонним добутком води? У якому співвідношенні знаходиться ця величина з константою дисоціації води?

17. Яке середовище розчину з концентрацією OH^- -іонів 10^{-8} моль/л?

18. Що називають водневим показником рН? Як пов'язані показники рН і рОН?

19. Визначте середовище розчину за $\text{pOH} = 4$. Чому рівні показники рН, $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$?

20. Розрахуйте розчинність малорозчинної солі BaSO_4 , якщо її ДР дорівнює 10^{-10} .

21. Розчинність гідроксиду магнію за $18\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Знайдіть добуток розчинності $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при цій температурі.

22. Добуток розчинності йодиду свинцю за $20\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $8 \cdot 10^{-9}$. Обчисліть розчинність солі за вказаної температури.

23. Змішані рівні об'єми $0,02\text{ н}$ розчинів CaCl_2 і Na_2SO_4 . Чи утворюється осад сульфату кальцію, якщо $\text{ДР}_{\text{CaSO}_4} = 1,3 \cdot 10^{-4}$?

Розділ 6

ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

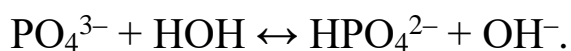
6.1 Поняття про гідроліз солей

Ще одним процесом, який виникає при розчиненні речовин, є гідроліз. Гідролізу підлягають хімічні сполуки різних класів: солі, ефіри, жири, білки, вуглеводи тощо. При гідролізі змінюється середовище розчину. Наприклад, розчини солей мають лужну, кислу або нейтральну реакцію, хоча в своєму складі солі не містять ні іонів Гідрогену, 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. Гідроліз солей розглядають як результат поляризаційної взаємодії іонів солі з їх гідратною оболонкою. Чим сильніша поляризуюча дія іонів, тим інтенсивніше відбувається гідроліз.

Катіони – акцептори електронних пар – зв'язуються у розчині з молекулами води за рахунок донорно-акцепторної взаємодії. Чим більший заряд та менший розмір катіона, тим сильніша його акцепторна здатність. Внаслідок обмінної взаємодії у розчині утворюється надлишок H^+ -іонів, середовище розчину стає кислим:



Аніони – донори електронних пар зв'язуються з молекулами води водневим зв'язком. При повному відриві протона від молекули води зв'язок А–Н стає ковалентним. Внаслідок обмінної взаємодії у розчині утворюється надлишок OH^- -іонів, середовище розчину стає лужним:



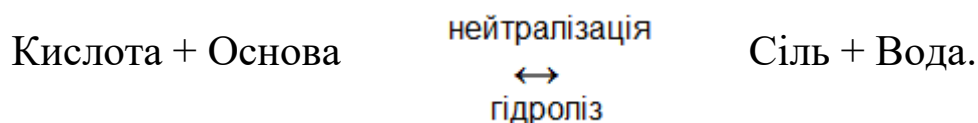
Взаємодія аніонів з молекулами води тим сильніша, чим більший негативний заряд та менший розмір аніона. Наприклад у ряді $ClO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < SiO_4^{4-}$ збільшується здатність аніонів до гідролізу. Водночас у ряді однозарядних іонів $ClO^- >$

$\text{ClO}_2^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ за мірою збільшення їх розмірів здатність до гідролізу зменшується.

Продукти гідролізу та рН розчинів визначаються природою катіонів та аніонів. Продуктами гідролізу можуть бути слабкі кислоти та основи (гідроліз оборотний) і малорозчинні та леткі сполуки (гідроліз необоротний).

6.2 Групи солей за гідролізом

Якщо розглядати солі як продукт нейтралізації кислоти основою, то гідроліз – реакція, що зворотня нейтралізації:

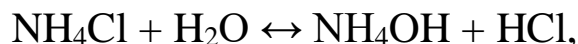


Солі можуть бути утворені:

1. сильною кислотою і сильним гідроксидом (K_2SO_4 , LiCl);
2. сильною кислотою і слабким гідроксидом (NH_4Br , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$);
3. слабкою кислотою і сильним гідроксидом (CH_3COOK , Na_2S);
4. слабкою кислотою і слабким гідроксидом (HCOONH_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: молекулярне рівняння гідроліза солі NH_4Cl



іонно-молекулярне рівняння

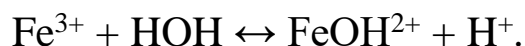
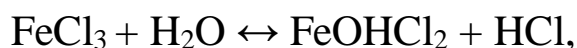


скорочене іонно-молекулярне рівняння

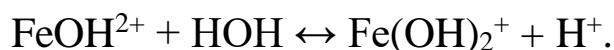
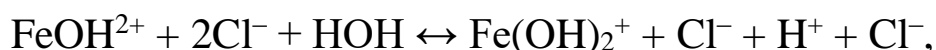
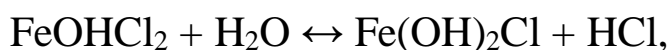


Якщо катіон багатозарядний, а аніон однозарядний, то з великою кількістю води гідроліз може відбуватися ступінчасто. Наприклад, гідроліз солі FeCl_3 протікає у три ступені.

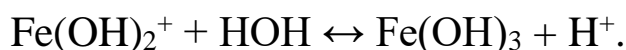
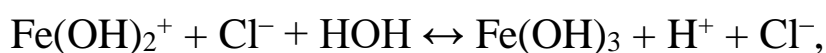
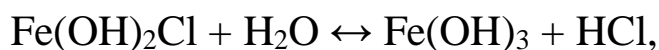
I ступінь



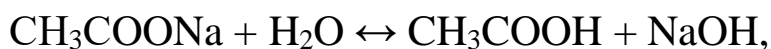
II ступінь



III ступінь

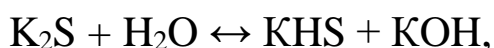


3. *Солі третьої групи* мають лужну реакцію, $\text{pH} > 7$. У гідролізі приймає участь аніон солі. Наприклад, гідроліз солі CH_3COONa



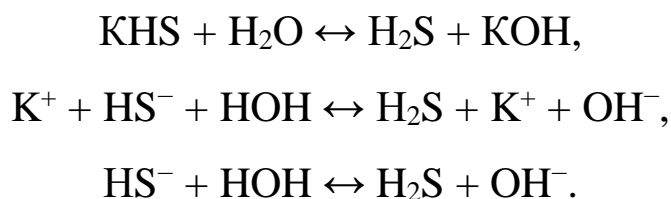
Солі утворені сильною основою та слабкою багатоосновною кислотою, гідролізуються за I ступенем з утворенням кислої солі та сильної основи. Наприклад, гідроліз солі K_2S .

I ступінь

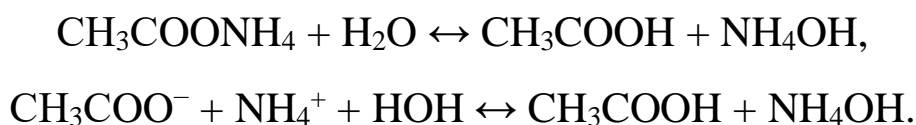


Якщо зв'язувати іони OH^- , то гідроліз проходить за другим ступеням.

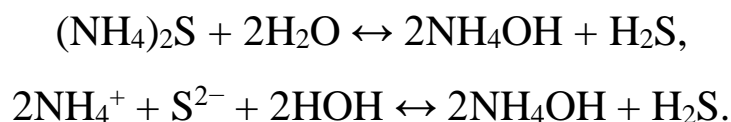
II ступінь



4. Солі четвертої групи мають реакцію близьку до нейтральної, $\text{pH} \approx 7$. Гідроліз проходить по катіону та аніону до кінця. Наприклад, гідроліз солі $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:



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. pH визначається порівнянням ступенів дисоціації кислоти і основи. $\alpha_{\text{NH}_4\text{OH}} > \alpha_{\text{H}_2\text{S}}$, тому $\text{pH} > 7$.

6.3 Ступінь та константа гідролізу

Кулькісними характеристиками гідролізу солей є ступінь гідролізу h та константа гідролізу $K_{\text{г}}$.

Ступінь гідролізу h є відношення концентрації гідролізованої солі n до її загальної концентрації у розчині $C_{\text{м}}$:

$$h = \frac{n}{C_{\text{м}}} \cdot 100 \%. \quad (6.1)$$

Ступінь гідролізу змінюється від 0 до 100 %, її величина залежить від природи солі, її концентрації у розчині та температури. Ступінь гідролізу солей I групи практично дорівнює нулю. Для солей II і III груп величина $h = 1-5 \%$.

Константа гідролізу $K_{\text{г}}$. Оскільки гідроліз є оборотним процесом, то для нього можна застосувати закон дії мас,

наприклад для солі, що утворена слабкою кислотою та сильною основою (III група солей)



$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Концентрація води в розведених розчинах є сталою величиною, її переносять до сталої K_{Γ} . Тому

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Помноживши чисельник і знаменник рівняння на $[\text{H}^+]$, одержуємо

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]},$$

де $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_{\text{дCH}_3\text{COOH}}}$; $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$, тоді

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дCH}_3\text{COOH}}}.$$

Константа гідролізу солей, утворених слабкою кислотою та сильною основою (III група солей), дорівнює частці від ділення іонного добутку води на константу дисоціації слабкої кислоти:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дкисл}}}.$$

Таким чином, чим слабша кислота (менше $K_{\text{д}}$), тим більша K_{Γ} утвореної нею солі.

Величина K_{Γ} характеризує здатність даної солі підлягати гідролізу; чим більша константа гідролізу, тим більша міра перебігу гідролізу.

Константа гідролізу солей, утворених сильною кислотою та слабкою основою (II група солей), дорівнює частці від ділення іонного добутку води на константу дисоціації слабкої основи:

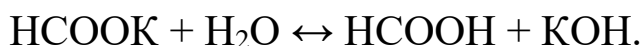
$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д осн}}}$$

Чим слабша основа, тим більше підлягають гідролізу утворені нею солі.

Константа гідролізу солей, утворених слабкою кислотою та слабкою основою (IV група солей), дорівнює частці від ділення іонного добутку води на добуток констант дисоціації слабкої кислоти та слабкої основи

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д кисл}} K_{\text{д осн}}}$$

Зв'язок між K_{Γ} та h розглянемо на прикладі гідролізу солі слабкої кислоти НСООН та сильної основи КОН. Іонне рівняння гідролізу виглядає наступним чином



Якщо вихідна концентрація солі у розчину C , моль/л, а ступінь гідролізу h , то $[\text{НСООН}] = C \cdot h$, $[\text{ОН}^-] = C \cdot h$, концентрація негідролізованої солі дорівнює $(C - C \cdot h)$. Тоді вираз для K_{Γ} має вигляд

$$K_{\Gamma} = \frac{C \cdot h \cdot C \cdot h}{C - C \cdot h} = \frac{C^2 h^2}{C(1 - h)} = \frac{C h^2}{1 - h}$$

При h значно менше одиниці рівняння K_{Γ} має вигляд

$$K_{\Gamma} = C h^2 \text{ або } h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}}$$

Оскільки $K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д кисл}}}$, то $h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C \cdot K_{\text{д кисл}}}}$

Для солей, утворених сильною кислотою та слабкою основою

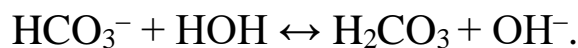
$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C \cdot K_{\text{д осн}}}}$$

Таким чином, при зменшенні концентрації солі ступінь гідролізу зростає. Чим слабше кислота або основа, яка утворила сіль, тим більший ступінь гідролізу.

6.4 Визначення середовища розчинів кислих солей

Для визначення середовища розчинів кислих солей необхідно порівняти кількісні характеристики двох процесів, що протікають паралельно: гідролізу з утворенням OH^- -іонів ($K_{\text{г}}$) і дисоціації аніонів кислих солей з утворенням іонів H^+ ($K_{\text{д}}$). Переважання процесу визначається за величиною константи рівноваги $K_{\text{г}}$ або $K_{\text{д}}$. Середовище розчину визначає той процес, чия константа рівноваги більша.

Розглянемо відповідні процеси для двох кислих солей NaHCO_3 і NaHSO_3 . У водному розчині солі NaHCO_3 встановлюється рівновага процесу гідролізу



Рівняння гідролізу характеризують константою гідролізу

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \text{ або } K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д1 H}_2\text{CO}_3}}.$$

$$K_{\text{д1 H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}; \quad K_{\text{г}} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

Іон HCO_3^- виявляє амфотерні властивості: поряд із здатністю до гідролізу іон HCO_3^- здатний відщеплювати H^+

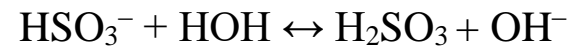


Ця рівновага характеризується другою константою дисоціації кислоти H_2CO_3

$$K_{\text{д2 H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$

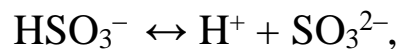
Порівняння $K_{\text{г NaHCO}_3}$ та $K_{\text{д2 H}_2\text{CO}_3}$ ($2,2 \cdot 10^{-8} > 4,7 \cdot 10^{-11}$) свідчить про переважання протікання гідролізу, тому розчин має лужне середовище.

У водному розчині NaHSO_3 реакція середовища кисла, на це вказує порівняння константи гідролізу солі NaHSO_3



$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д1 H}_2\text{SO}_3}} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13}.$$

та константи дисоціації кислоти H_2SO_3 за другим ступенем



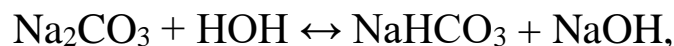
$$K_{\text{д2 H}_2\text{SO}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 6,3 \cdot 10^{-8}.$$

Оскільки $K_{\text{г NaHSO}_3} < K_{\text{д2 H}_2\text{SO}_3}$ ($5 \cdot 10^{-13} < 6,3 \cdot 10^{-8}$), то в розчин солі NaHSO_3 процес дисоціації солі переважає над процесом гідролізу. Середовище розчину солі кисле.

Аналогічно гідролізуються усі кислі солі, аніони яких є *амфолітами*, що виявляють у водних розчинах одночасно властивості кислот та лугів.

Приклад розрахунку. Розрахувати константу та ступінь гідролізу, концентрацію OH^- -іонів та pH 0,1 М розчину солі Na_2CO_3 ($K_{\text{д1 H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_{\text{д2 H}_2\text{CO}_3} = 4,7 \cdot 10^{-11}$).

Розрахуємо константу гідролізу солі Na_2CO_3



$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д2 H}_2\text{CO}_3}} = \frac{10^{-14}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Визначимо ступінь гідролізу

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{C}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 4,5 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрація OH^- дорівнює

$$[\text{OH}^-] = Ch = 4,5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Звідси концентрація H^+ -іонів дорівнює

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-12},$$

а значення рН

$$\text{pH} = -\lg 2 \cdot 10^{-12} = 11,7.$$

6.5 Зміщення рівноваги гідролізу

Гідроліз більшості солей є оборотним процесом, тому рівновага гідролізу залежить від тих факторів, які впливають на рівновагу реакцій іонного обміну. Рівновага гідролізу солей зміщується відповідно з принципом Ле Шательє в залежності від дії наступних факторів:

1. *Розведення розчину* сприяє підсиленню гідролізу. При великому надлишку води гідроліз може перебігати до кінця з утворенням слабких кислот та основ. Прикладом підсилення гідролізу є підвищення ступеня гідролізу солі Na_2CO_3 при розведенні (таблиця 6.1).

Таблиця 6.1

Вплив розведення розчину на ступінь гідролізу солі Na_2CO_3

C , моль/л	0,2	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
h , %	1,7	2,9	4,9	11,3	16,0	34,0

2. *Додавання до розчину проти-іонів*, які утворюють слабкий електроліт воду, тим самим зміщуючи рівновагу у бік продуктів реакції. Наприклад, для підсилення гідролізу до розчинів солей II групи треба додавати розчин лугу, а до розчинів солей III групи – розчин кислоти.

Додавання до системи надлишку однієї з утворених під час реакції речовин (кислоти або лугу), зміщують рівновагу у бік вихідної солі. Наприклад, рівновага гідролізу натрій ацетату практично повністю зміщується ліворуч при підлученні розчину.

3. Утворення малорозчинних або летких продуктів гідролізу підсилює протікання процесу.

4. Змінення температури впливає на перебіг гідролізу. Гідроліз – ендотермічна реакція, тому підвищення температури призводить до збільшення ступеня гідролізу, тобто рівновага зміщується праворуч (таблиця 6.2).

Таблиця 6.2

Вплив температури на ступінь гідролізу 0,01 М розчину солі CrCl_3

$t, ^\circ\text{C}$	0	25	50	75	100
$h, \%$	4,6	9,4	17	28	40

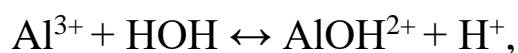
При кип'ятинні розчинів алюміній ацетату алюмінію або ферум(III) хлориду гідроліз перебігає до кінця з утворенням гідроксидів металів та відповідних кислот.

Отже, для запобігання гідролізу солей слід працювати з їх концентрованими розчинами на холоді. До розчину слід додавати надлишок одного з утворених продуктів гідролізу (кислоту або луг). Підсиленню гідролізу сприяють розведення розчину вихідної солі та підвищення температури.

6.6 Особливі випадки гідролізу

6.6.1. Сумісний гідроліз солей

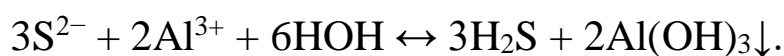
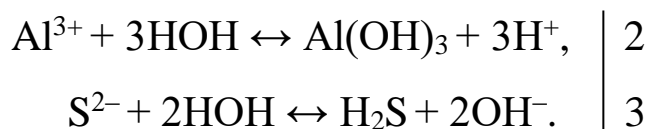
Сумісний гідроліз – це взаємодія розчинів двох солей, які взаємно підсилюють гідроліз одна одної. Сумісний гідроліз перебігає при зливанні розчинів солей II і III груп, наприклад, AlCl_3 і Na_2S з утворенням слабкої кислоти H_2S та слабого гідроксиду $\text{Al}(\text{OH})_3$. Пояснення цього факту обумовлено поведінкою солей у розчині. При гідролізі катіону Al^{3+} утворюється кисле середовище



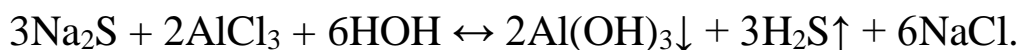
а при гідролізі аніону S^{2-} – лужне середовище



Таким чином, утворюються проти-іони, які нейтралізують один одного, що призводить до взаємного підсилення гідролізу обох солей. Гідроліз йде до кінця



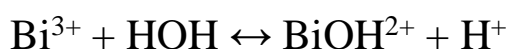
У молекулярному вигляді



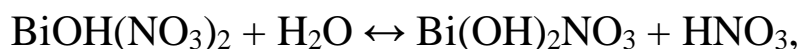
Продукти гідролізу виходять зі сфери реакції.

6.6.2. Гідроліз солей Bi, Sb, Ge, Sn та силікатів

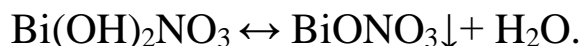
Особливості гідролізу солей II групи: Bi(III), Sb(III), Ge(IV) і Sn(IV), полягають у тому, що гідроліз солей не протікає до кінця, на другому ступеню гідролізу утворюються нерозчинні оксосолі



Підсилюємо гідроліз розведенням до перебігання II ступеня процесу



дигідроксонітрат Bi(III) розкладається з утворенням оксосолі



Тобто солі Bi(III), Sb(III), Ge(IV) і Sn(IV) гідролізуються лише за першим ступенем, а поза другим – утворюється нерозчинний осад оксосолі.

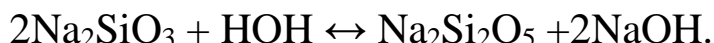
Гідроліз натрій силікату відбувається з утворенням диметасилікат-іона. Першим ступеням є гідроліз силікат-іона



потім відбувається димеризація гідросилікат-іона

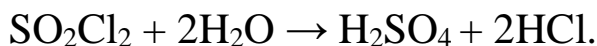
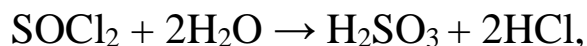
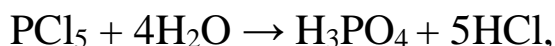
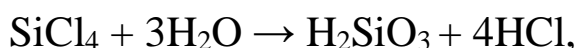
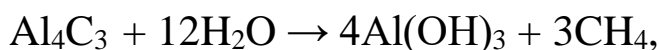
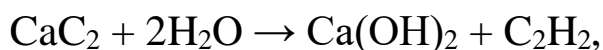
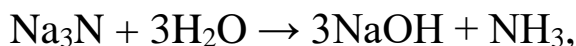
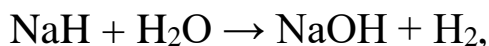


У молекулярному вигляді



6.6.3. Гідроліз сполук з ковалентним зв'язком

Солеподібні сполуки з ковалентним зв'язком гідролізуються необоротно. Продуктами гідроліза є сильні і слабкі основи та кислоти. Оскільки солеподібні сполуки не є електролітами, то рівняння гідролізу записують у молекулярному вигляді:



Завдання для самоконтролю

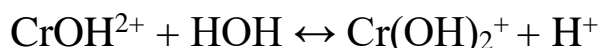
1. Дайте визначення хімічному процесу – гідролізу. Що називають константою гідролізу?
2. Для яких солей спостерігається ступінчастий гідроліз? Чим визначається кількість ступенів гідролізу?
3. Які солі зазнають гідролізу по катіону?

4. Від яких факторів залежить ступінь гідролізу? Як можна підвищити або знизити ступінь гідролізу?

5. Додавання яких реагентів посилює гідроліз солі CdCl_2 : HCl , Na_2CO_3 , NaOH , H_2O , NH_4Br ?

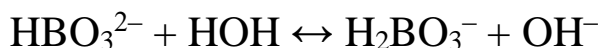
6. При гідролізі яких солей: KBr , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, CuCl_2 , K_3VO_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, Na_2S , утворяться кислі солі як проміжний продукт?

7. У якому напрямку зміститься рівновага гідролізу



при додаванні розчину KOH ?

8. Вкажіть напрямок зміщення рівноваги гідролізу



а) при підкисленні розчину;

б) при зниженні температури.

9. Вкажіть середовище розчинів солей: NaCH_3COO , NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ при протіканні гідролізу.

10. Напишіть рівняння гідролізу солей: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Na_3VO_3 за першим ступенем.

11. Напишіть рівняння гідролізу солі Li_3VO_3 по всім ступеням. Які фактори сприяють перебігу гідролізу?

12. Розрахуйте константу гідролізу солі Na_2S , якщо $K_{\text{д1H}_2\text{S}} = 6 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{д2H}_2\text{S}} = 10^{-14}$.

13. Розрахуйте константу і ступінь гідролізу 0,03 М розчину солі $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, якщо $K_{\text{д CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{д NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

14. Напишіть рівняння сумісного гідролізу солей K_2CO_3 і CuBr_2 в молекулярному та іонно-молекулярному вигляді.

Розділ 7

ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

7.1 Поняття окиснення, відновлення, ступінь окиснення

Окисно-відновні реакції (ОВР) – це реакції, які супроводжуються переходом електронів від одних частинок до інших, внаслідок чого 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 $+1 +7 + 4 \cdot (-2) = 0$;

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 пероксиди, 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. Наприклад, Ca^{+2} , Mg^{+2} (головна підгрупа); Cd^{+2} , Zn^{+2} (побічна підгрупа);

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

6) Вищий (максимальний) 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).

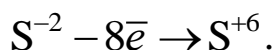
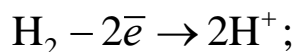
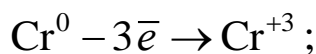
Таблиця 7.1

Формули та назви неорганічних кислот і їх аніонів

Формула кислоти	Назва кислоти	Ступінь окиснення центрального елемента	Формула аніона	Назва аніона
HF	Фторидна (Фтороводнева, плавикова)	F ⁻	F ⁻	фторид-
HCl	Хлоридна (Хлороводнева, соляна)	Cl ⁻	Cl ⁻	хлорид-
HBr	Бромідна (Бромоводнева)	Br ⁻	Br ⁻	бромід-
HI	Йодидна (Йодоводнева)	I ⁻	I ⁻	йодид-
H ₂ S	Сульфідна (Сірководнева)	S ⁻²	S ²⁻	сульфід-
HNO ₃	Нітратна (Азотна)	N ⁺⁵	NO ₃ ⁻	нітрат-
HNO ₂	Нітритна (Азотиста)	N ⁺³	NO ₂ ⁻	нітрит-
H ₂ SO ₄	Сульфатна (Сірчана)	S ⁺⁶	SO ₄ ²⁻	сульфат-
H ₂ SO ₃	Сульфитна (Сірчиста)	S ⁺⁴	SO ₃ ²⁻	сульфіт-
H ₃ PO ₄	Фосфатна (Ортофосфорна)	P ⁺⁵	PO ₄ ³⁻	фосфат-
H ₃ PO ₃	Фосфітна (Фосфориста)	P ⁺³	PO ₃ ³⁻	фосфіт-
H ₂ CO ₃	Карбонатна (Вугільна)	C ⁺⁴	CO ₃ ²⁻	карбонат-
H ₂ SiO ₃	Силікатна (Кремнієва)	Si ⁺⁴	SiO ₃ ²⁻	силікат-

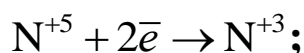
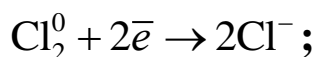
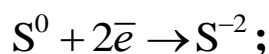
Зміна ступеня окиснення елемента здійснюється в процесах окиснення і відновлення.

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 H_2 , Cr^0 , S^{-2} .

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



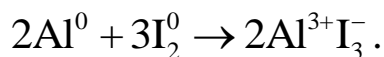
Окисник – це елемент, який приєднує електрони. У прикладах окисниками були S^0 , Cl_2^0 , N^{+5} , I^{+5} . Елемент у вищому ступені окиснення може бути тільки окисником. Наприклад, S^{+6} , Cr^{+6} , Mn^{+7} , Cl^{+7} . Елемент в нижчому ступені окиснення може бути тільки відновником. Наприклад, S^{-2}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

7.2 Окисно-відновні властивості простих речовин та сполук елементів

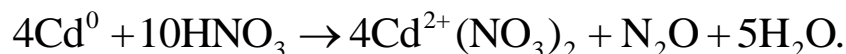
Окисно-відновна активність простих речовин залежить від конфігурації валентних електронів їх атомів, тому активність визначають за положенням елементів у періодичній системі.

У головних підгрупах елементів періодичної системи із збільшенням номера елемента відновні властивості простих речовин зростають, що зумовлено збільшенням числа енергетичних рівнів, збільшенням атомних радіусів, внаслідок чого зовнішні електрони утримуються слабше.

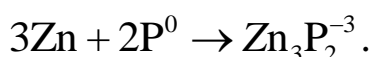
У періодах із збільшенням номера елементів зростає число зовнішніх електронів, стійкість енергетичного рівня збільшується, тому атоми елементів легше приєднують електрони, ніж віддають. Окисні властивості простих речовин зростають і стають максимальними у галогенів (найбільш активний фтор). Внаслідок цього галогени відновлюються до відповідних галогенід-іонів



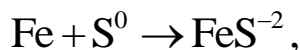
Оскільки метали мають на зовнішньому енергетичному рівні 1–3 електрони, їх прості речовини можуть біти лише відновниками. Метали ІА, ІІА підгруп, усіх побічних підгруп, лантаноїдів, актиноїдів виявляють лише відновні властивості, наприклад



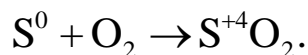
Для неметалів характерним є приєднання електронів, тобто ці елементи є окисниками



Однак лише Флуор має виключно окисні властивості. Інші неметали виявляють окисно-відновну двоїстість, наприклад сірка у реакції з залізом виявляє окисні властивості



навпаки, у реакції з киснем сірка є відновником



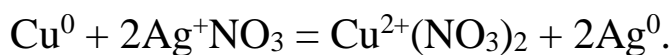
За значенням електронегативності X можна оцінювати окисно-відновні властивості простих речовин елементів. Елементи-окисники мають велике значення електронегативності $X = 3,5\text{--}4,0$. Елементи, які в однаковій мірі виявляють окисні та

відновні властивості, мають значення $X \approx 2$. Елементи-відновники мають електронегативність $X \leq 1$.

Окисники. Окисниками є нейтральні атоми та молекули, позитивні іони металів і Гідрогену, складні іони та молекули, що містять елементи у високих ступенях окиснення, в яких вони здатні приєднувати електрони.

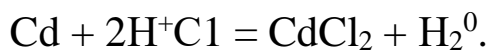
А. Окисниками є молекули або атоми елементів-неметалів, які мають близькі до завершення зовнішні рівні: s^2p^2 ; s^2p^3 ; s^2p^4 ; s^2p^5 . Їх електронегативність, а значить, і окисні властивості зменшуються в такій послідовності: F, O, Cl, N, Br, S, I, At, Se, P, Te, C, H, As, Si, B.

Б. Позитивні іони металів виявляють різні окисні властивості. У водних розчинах окисні властивості цих іонів збільшуються зліва направо в ряду стандартних електродних потенціалів: найсильніші окисники – іони металів, що знаходяться праворуч. Так, іони Ag^+ мають достатні окисні властивості, щоб окиснити атоми Купруму. Внаслідок цього відбувається реакція



Якщо метал утворює іони різних зарядів (Fe^{2+} , Fe^{3+}), сильніші окисні властивості виявляють іони з більшим зарядом (тобто ферум(III)–іон), оскільки вони спроможні лише приймати електрони на порожній зовнішній електронний рівень.

В. Позитивні іони Гідрогену H^+ , що містяться в розчинах кислот, крім HNO_3 , можуть окиснити атоми металів, які знаходяться в ряду стандартних електродних потенціалів до водню, внаслідок чого ці метали реагують з кислотами з виділенням водню:



Г. Молекули та складні іони виявляють окисні властивості, якщо до них входять елементи у найвищих або проміжних ступенях окиснення. Наприклад, можливі ступені окиснення хлору $-1, 0, +1, +3, +4, +5, +6, +7$. Окисні властивості виявляють сполуки, які містять Хлор у ступенях окиснення, більших за -1 , тобто від 0 до $+7$. Можливі ступені окиснення Мангану $+2, +4, +6, +7$. Окисні властивості виявляють сполуки, до складу яких

входить Манган у ступенях окиснення, більших за +2, тобто від +4 до +7. Найсильніші окисні властивості мають сполуки Мангану в ступені окиснення +7, наприклад KMnO_4 . Сильні окисні властивості виявляють концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 (Сульфур в ступені окиснення +6), концентрована та розведена нітратна кислота HNO_3 (Нітроген у ступені окиснення +5), калій хромат (K_2CrO_4) або дихромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (Хром у ступені окиснення +6).

Окисні властивості молекул і складних іонів, що містять елементи у високих ступенях окиснення, залежать від кислотності середовища. Звичайно до складу цих іонів входить Оксиген (MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} тощо). Приєднуючи електрони, центральний елемент (Манган, Хром, Сульфур, Нітроген) знижує свій ступінь окиснення і оксигеневмісний іон руйнується. У цьому процесі беруть участь іони Гідрогену середовища, які зв'язують атоми Оксигену, утворюючи молекули води. В результаті звільняються іони центрального елемента в нижчих ступенях окиснення, наприклад



Відновники. Відновниками є атоми або іони в таких ступенях окиснення, в яких вони здатні віддавати електрони, тобто в нижчих ступенях окиснення. Це нейтральні атоми або молекули, негативні іони неметалів, позитивні іони металів у нижчих ступенях окиснення, складні молекули та іони, які містять елементи в проміжних ступенях окиснення, електрони (наприклад, на катоді).

А. Відновниками є атоми елементів, що мають на зовнішньому енергетичному рівні не більше чотирьох електронів, тобто атоми усіх металів та деяких неметалів – вуглецю, водню. Найсильніші відновники – лужні та лужноземельні метали, лантаноїди та актиноїди. Під час реакцій з речовинами у водних розчинах відновні властивості металів зменшуються зліва направо в ряду стандартних електродних потенціалів.

Б. Негативні іони неметалів – сильні відновники: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , N^{3-} . Вони можуть віддавати не лише ті електрони, внаслідок приєднання яких вони утворилися, але й електрони із свого зовнішнього рівня



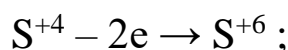
Чим сильнішим окисником є неметал, тим слабкіші відновні властивості його негативного іона. В ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ відновні властивості галогенід-іонів зростають.

В. Позитивні іони металів у нижчих ступенях окиснення поряд з окисними виявляють відновні властивості, якщо метали можуть утворювати іони з вищими ступенями окиснення: Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} .

Г. Молекули та складні іони, які включають елементи у проміжних ступенях окиснення, можуть поряд з окисними властивостями виявляти також відновні, окислюючись до вищих ступенів окиснення:



або



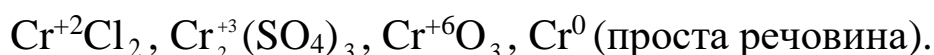
або



Приклади окисників та відновників наведені у таблиці 7.2.

Приклад вирішення завдання. Сполуки Хрому розташуйте у порядку збільшення їх окисної здатності: CrCl_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CrO_3 , Cr .

Визначимо ступінь окиснення Хрому у кожній сполуці



Таким чином, окисна здатність сполук Хрому зростає в порядку



Потенційні окисники та відновники

Клас речовин	Відновники	Окисники
Прості речовини	метали, Гідроген, Карбон	галогени F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂
Гідрогенвмісні сполуки	сірководень H ₂ S, галогеноводні HCl, HBr, аміак NH ₃ , гідразин N ₂ H ₄	Гідроген пероксид H ₂ O ₂
Оксиди	карбон(II) оксид CO, нітроген(II) оксид NO, сульфур(IV) оксид SO ₂	манган(IV) оксид MnO ₂ плюмбум(IV) оксид PbO ₂ аргентум оксид Ag ₂ O
Кислоти	сульфітна кислота H ₂ SO ₃ , нітритна кислота HNO ₂	концентрована сульфатна кислота H ₂ SO ₄ , концентрована та розведена нітратна кислота HNO ₃
Солі	солі безоксигенових кислот K ₂ S, солі сільфїтної та нітритної кислот, солі, в яких катіони металів не мають найвищого ступеня окиснення FeSO ₄ , MnCl ₂ , Cr ₂ (SO ₄) ₃	солі, аніон яких містить елемент у вищому ступені окиснення: калій перманганат KMnO ₄ , калій манганат K ₂ MnO ₄ , калій дихромат K ₂ Cr ₂ O ₇ , натрій хромат Na ₂ CrO ₄ , ферум(III) хлорид FeCl ₃ , калій хлорат (бертолетова сіль) KClO ₃

Приклад вирішення завдання. Вкажіть потенційну можливість окисно-відновної реакції між сполуками: KMnO₄ та H₂S.

Можливість здійснення ОВР визначається наявністю в сполуках потенційного окисника та відновника. Перенесення електрона відбувається від відновника до окисника. Визначимо ступені окиснення центральних елементів: KMn⁺⁷O₄ та H₂S⁻². Між сполуками KMnO₄ та H₂S потенційно можлива окисно-відновна реакція:

KMnO₄ – потенційний окисник (максимальний ступінь окиснення);

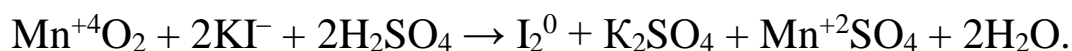
H₂S – потенційний відновник (мінімальний ступінь окиснення).

Електрони можуть переноситися від S⁻² (H₂S) до Mn⁺⁷ (KMnO₄).

7.3 Класифікація окисно-відновних реакцій

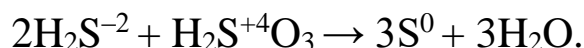
ОВР поділяються на міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні та реакції диспропорціювання.

Міжмолекулярні окисно-відновні реакції – це реакції, в яких елементи, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу різних молекул

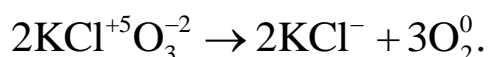


У наведеному рівнянні ОВР змінюють ступінь окиснення Манган, який входить до складу молекули MnO_2 , та Йод, що міститься в молекулі калій йодиду, тобто елементи, що окислюються та відновлюються, входять до складу різних молекул.

До міжмолекулярних ОВР також належать реакції між речовинами, які містять один елемент у різних ступенях окиснення

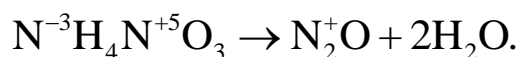


Внутрішньомолекулярні окисно-відновні реакції – це реакції, в яких змінюють ступінь окиснення два елементи, що входять до складу однієї молекули



У наведеному рівнянні реакції ступінь окиснення змінюють два різних елементи: Хлор та Оксиген.

До внутрішньомолекулярних ОВР також належать реакції розкладу речовин, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення



Реакції диспропорціювання – це ОВР, внаслідок яких одночасно збільшується і зменшується ступінь окиснення одного елемента

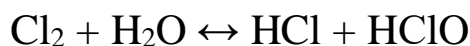


Подібні реакції можуть відбуватися коли елемент знаходиться у проміжному ступені окиснення, тоді його атоми можуть одночасно відновлюватися та окислюватися.

7.4 Фактори, що впливають на перебіг окисно-відновних реакцій

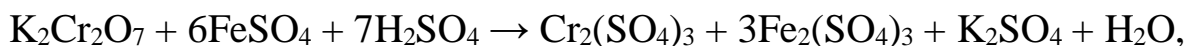
Окисно-відновні реакції відбуваються за певних умов: кислотності середовища, температури, концентрації речовин, наявності каталізатора і тиску (для газоподібних речовин).

Вплив середовища на перебіг ОВР. Середовище визначає напрямок перебігу ОВР або можливість її здійснення. Наприклад, рівновага ОВР

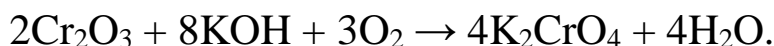


у кислому середовищі зміщається ліворуч, а у лужному – праворуч.

Окисні властивості Хрому(VI) виявляються у кислому середовищі

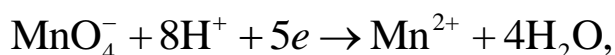


а відновні властивості сполук Хрому(III) – у лужному середовищі

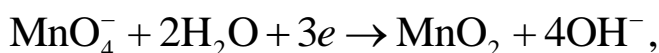


Залежно від кислотності змінюються продукти реакції. Наприклад, відновлення перманганат-іона у різних середовищах можна представити реакціями:

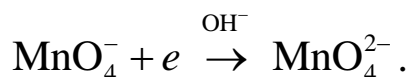
кисле середовище



нейтральне середовище



лужне середовище



Вплив температури на перебіг ОВР. Деякі ОВР віддбуваються лише за нагрівання. Залежно від змінення температури можуть утворюватися різні продукти взаємодії. Наприклад, диспропорціювання галогенів у лужному середовищі варіює залежно від температури:

кімнатна температура



при кип'ятинні

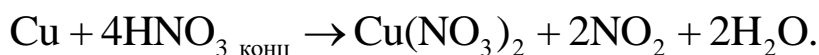


Вплив концентрацій реагуючих речовин на перебіг ОВР виявляється при взаємодії кислот з металами та неметалами. Наприклад, реакції міді з розчинами нітратної кислоти різної концентрації:

розведена кислота

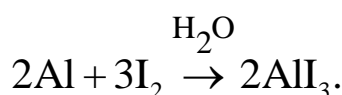


концентрована кислота



При взаємодії активних металів з нітратною кислотою в залежності від її концентрації продуктами взаємодії можуть бути N_2 , N_2O , NH_4NO_3 .

Вплив каталізатора на перебіг ОВР. Наприклад, взаємодія алюмінію з йодом перебігає лише за додавання невеликої кількості каталізатора-води. Без води реакція практично не перебігає



7.5 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Послідовність складання рівнянь ОВР:

- 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 Оксигену або Гідрогену в лівій і правій частинах рівняння.

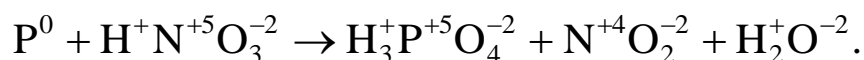
У рівнянні реакцій першим записують відновник, потім – окисник, останньою записують речовину, яка утворює середовище. Праворуч у рівнянні записують продукт окиснення відновника, потім – продукт відновлення окисника, останніми записують інші продукти.

7.5.1. Метод електронного балансу

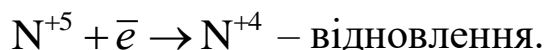
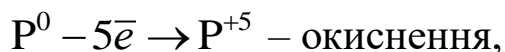
Метод електронного балансу базується на врахуванні зміни ступенів окиснення елементів вихідних речовин і продуктів реакції. Розглянемо даний метод на прикладі схеми реакції



Знайдемо ступінь окиснення елементів

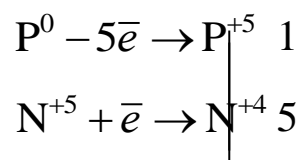


При протіканні реакції змінили ступінь окиснення елементи Фосфор і Нітроген. Складемо електронні рівняння процесів окиснення і відновлення



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

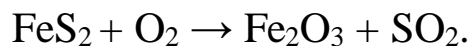


Перенесемо коефіцієнти у рівняння реакції



Перевірка за кількістю атомів Оксигену і Гідрогену показує правильність складання рівняння реакції.

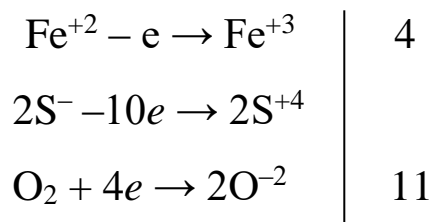
Якщо число елементів, які внаслідок реакції змінюють ступінь окиснення, більше двох, то обчислюють загальне число електронів, які віддають відновники та приймають окисники. Так визначають коефіцієнти у рівнянні реакції, яка перебігає за схемою



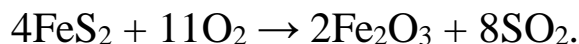
Потім знаходять атоми, які змінили ступінь окиснення, визначають окисник та відновник



Атоми Феруму та Сульфуру виявляють відновні властивості. Окисником у цій реакції є молекулярний кисень. Запишемо електронні рівня



Молекулярне рівняння реакції має вигляд



7.5.2. Іонно-електронний метод

Іонно-електронний метод (метод напівреакцій) враховує взаємодію іонів, які реально існують у розчині. За цим методом процеси окиснення та відновлення речовин розглядають окремо і записують їх у вигляді іонних напівреакцій. Прості речовини,

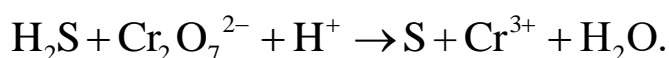
слабкі електроліти, малорозчинні та газоподібні сполуки записують у вигляді молекул.

Розглянемо даний метод на прикладі схеми реакції

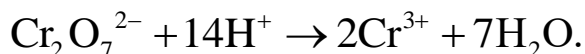
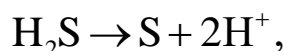


Три крапки у схемі реакції свідчать про утворення інших продуктів реакції, які не приймають участь у ОВР.

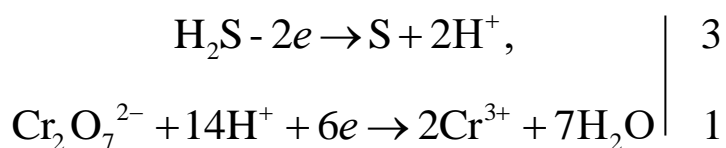
У даній реакції відновником є H_2S , а окисником – дихромат-іон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Складемо іонну схему реакції, в якій запишемо лише ті молекули та іони, які приймають участь у ОВР



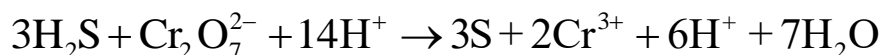
Якщо реакція перебігає у кислому середовищі, то надлишкові атоми Оксигену зв'язують іони Гідрогену у подвійній кількості. У протилежну частину рівняння реакції додають відповідну кількість утворених молекул води



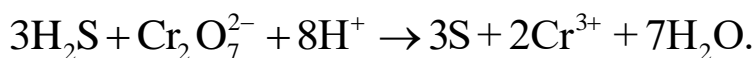
Дотримуючись закону електронейтральності, урівнюють сумарний заряд іонів лівої та правої частин напівреакцій додаванням чи відніманням відповідного числа електронів у лівій частині напівреакцій



сумарно

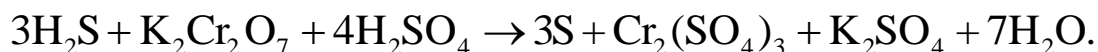


і після скорочення однакових іонів і молекул



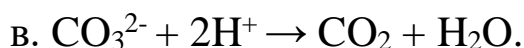
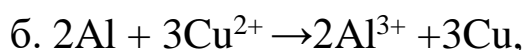
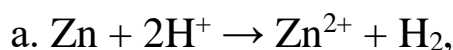
На основі іонного записують молекулярне рівняння реакції. Для кожного катіону підбирають аніон, який знаходиться у

розчині, а для кожного аніона – відповідний катіон. Для
указаних іонів дотримуються закону збереження маси

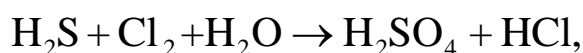


Завдання для самоконтролю

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.
9. Схема $\text{S}^{-2} \dots \rightarrow \text{S}^{+6}$ відображає процес окиснення або відновлення? Закінчите електронне рівняння.
10. Визначте, який елемент окислюється, а який відновлюється у наступних реакціях:



11. Чи можливий перебіг окисно-відновної реакції за участю речовин HNO_3 і H_2SO_4 ?
12. Сполуки хлору розташуйте в ряд збільшення їх окисних властивостей: CrCl_2 , CrO_3 , Cr , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, HClO_3 , HClO .
13. У реакції $\text{H}_2 + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{NaH}$ водень виявляє властивості окисника або відновника?
14. Складіть окисно-відновні рівняння за схемами реакцій методом електронного балансу та іонно-електронним методом:



Розділ 8

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Електрохімія – це розділ хімії, в якому вивчають закономірності взаємного перетворення електричної та хімічної енергії. Складовими частинами електрохімічних систем є:

1. Електроліт для проходження електричного струму (провідник II роду).

2. Два електроди: анод і катод.

3. Зовнішній ланцюг (провідник I роду) – металічний провідник.

В електрохімії виділяють два напрями:

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

2) Протікання хімічних процесів під дією електричного струму (електроліз).

8.1 Електрохімічні властивості металів

8.1.1. Ряд напруг металів

Якщо пластинку металу (електрод) опустити в чисту воду, то на межі «метал–вода» виникає стрибок потенціалу, і пластинка отримує електричний заряд. Стрибок потенціалу виникає тому, що розташовані на поверхні пластинки іони металу відчують тяжіння з боку полярних молекул води, 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. 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) (рис. 8.1а).

При зануренні металу у розчин його солі також виникає ПЕШ (рис. 8.1б, в), але можливі два механізми його утворення. Якщо концентрація катіонів металу в розчині перевищує

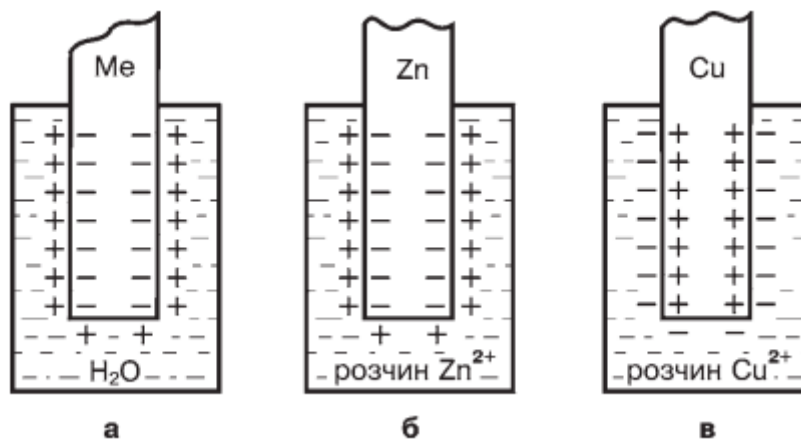
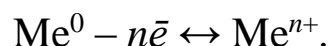


Рис. 8.1. Утворення ПЕШ при зануренні: а – метал у воду; б – активного метал у розчин його солі; в – малоактивного метал у розчин його солі

рівноважну або метал малоактивний, то іони метал осаджуються на поверхні пластинки, і вона заряджується позитивно (рис. 8.1в).

Подвійний електричний шар обумовлює певний стрибок потенціалу між металом і розчином. Стрибок потенціалу на межі метал – розчин називають електродним потенціалом (E), який вимірюється в вольтах. *Електродний потенціал* – це різниця потенціалів між негативно зарядженим електродом і позитивно зарядженим шаром, прилеглим до цього електроду.

У ряді напруг металів (таблиця 8.1) наведено стандартні електродні потенціали, що відповідають загальній реакції



Стандартний електродний потенціал E^0 – це потенціал металу, зануреного у розчин власної солі з концентрацією розчину 1 моль/л і виміряний у порівнянні з водневим електродом, потенціал якого прийнятий рівним 0 В.

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 сильнішими окисниками є його іони. Тобто з більшою ймовірністю протікає процес відновлення іонів, наприклад,

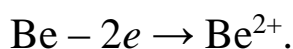


Таблиця 8.1

Стандартні електродні потенціали за 25 °С

Електрод	Електродна реакція	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e = Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + e = K	-2,925
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e = Ba	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e = Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e = Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e = Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e = Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e = Al	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e = Mn	-1,180
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e = Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0,250
Mo ³⁺ /Mo	Mo ³⁺ + 3e = Mo	-0,20
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e = Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0,126
H ⁺ /H ₂ , Pt	H ⁺ + e = 1/2 H ₂	0,00
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+0,337
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e = Cu	+0,521
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e = Ag	+0,7991
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e = Hg	+0,854
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e = Pd	+0,987
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e = Au	+1,498

Навпаки, чим ближче метал до початку ряду, тим сильніші відновні властивості виявляє метал, тобто більше ймовірність окиснення атомів металу, наприклад



Усі метали, які розміщені у ряді напруг вище водню, витисняють його із розведених кислот, аніони яких не виявляють окисних властивостей. Винятком є свинець, який не взаємодіє з розведеною сульфатною кислотою, оскільки на поверхні металу утворюється плівка малорозчинного PbSO_4 .

За величиною стандартних електродних потенціалів можна визначити ЕРС окисно-відновної реакції та напрямок її мимовільного перебігу. Якщо $\text{ЕРС} > 0$, то реакція перебігає мимовільно у прямому напрямку. Якщо $\text{ЕРС} < 0$, то реакція перебігає у зворотному напрямку. Так, реакція

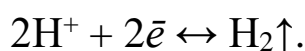


перебігає зліва направо, оскільки її ЕРС дорівнює

$$\begin{aligned} \text{ЕРС} &= E_{\text{окисника}} - E_{\text{відновника}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = 0,799 - (-0,744) = \\ &= 1,543 \text{ В} \end{aligned}$$

Взаємне витіснення металів з розчинів їх солей відбувається лише в разі металів, розташованих після магнію, тобто це не відноситься до лужних металів.

Стандартний водневий електрод. Всі стандартні електродні потенціали наведені за водневою шкалою, тобто виміряні в порівнянні з водневим електродом. Пристій водневого електрода наведено на рис. 8.2. Платинова пластинка електролітично покрита шаром губчастої платини і занурена в розчин кислоти H_2SO_4 (з концентрацією H^+ -іонів 1 н), 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

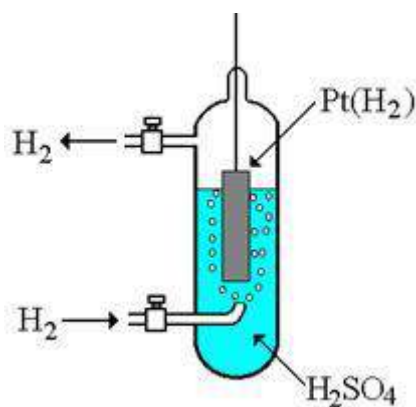


Рис. 8.2. Пристрій водневого електрода

більш зручними в обігу електродами. Наприклад, використовують каломельний або хлоросрібний електроди. Потенціали цих електродів відтворюються з високою точністю.

8.1.2. Формула Нернста

Електродний потенціал залежить від наступних факторів:

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

Ця залежність виражається формулою Нернста:

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

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

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

8.2 Гальванічні елементи

8.2.1. Мідно-цинковий гальванічний елемент

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

Розглянемо пристрій найпростішого мідно-цинкового гальванічного елемента. Дія будь-якого гальванічного елемента ґрунтується на протіканні в ньому окисно-відновної реакції. У найпростішому випадку гальванічний елемент складається з пластин двох металів: міді та цинку, занурених у розчини власних солей: CuSO_4 і ZnSO_4 . Для попередження зливання розчини розділені пористою аніонитовою мембраною (рис. 8.3).

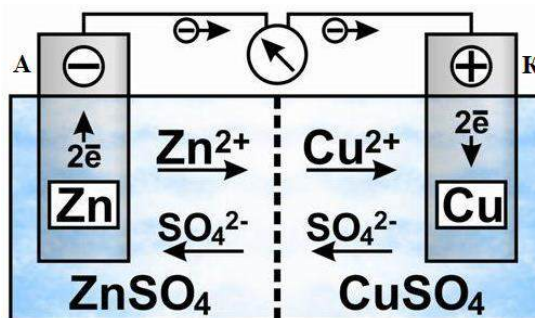
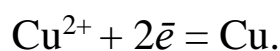
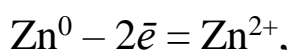
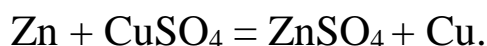
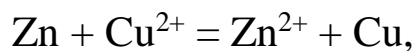


Рис. 8.3. Гальванічний елемент Данієля-Якобі

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

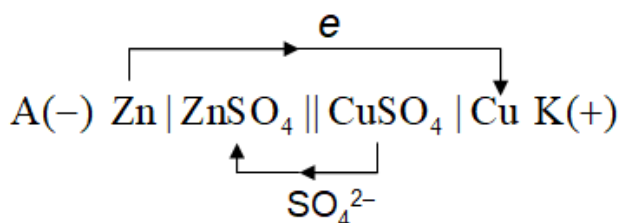


Загальне електрохімічне рівняння



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

Схема гальванічного елемента



Перенесення 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 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 металів. 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

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

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 Нернста для розрахунку E електродів

$$E_{PC} = E_{Cu} - E_{Zn} = E^0_{Cu} + \frac{0,058}{2} \lg 1 - (E^0_{Zn} + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-4}) =$$

$$= 0,34 - (-0,76 - 2 \cdot 0,058) = 0,34 + 0,876 = 1,216 \text{ В.}$$

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

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

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

8.2.2. Концентраційні і термогальванічні елементи

Гальванічні елементи класифікують на концентраційні та термогальванічні.

Концентраційний елемент – це гальванічний елемент, у якого обидва електроди виготовлені з одного і того ж металу, але опущені в розчини власної солі різних концентрацій (рис. 8.4).

Наприклад,



$$C_a \ll C_k$$

ЕРС концентраційного гальванічного елемента знаходять за формулою

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

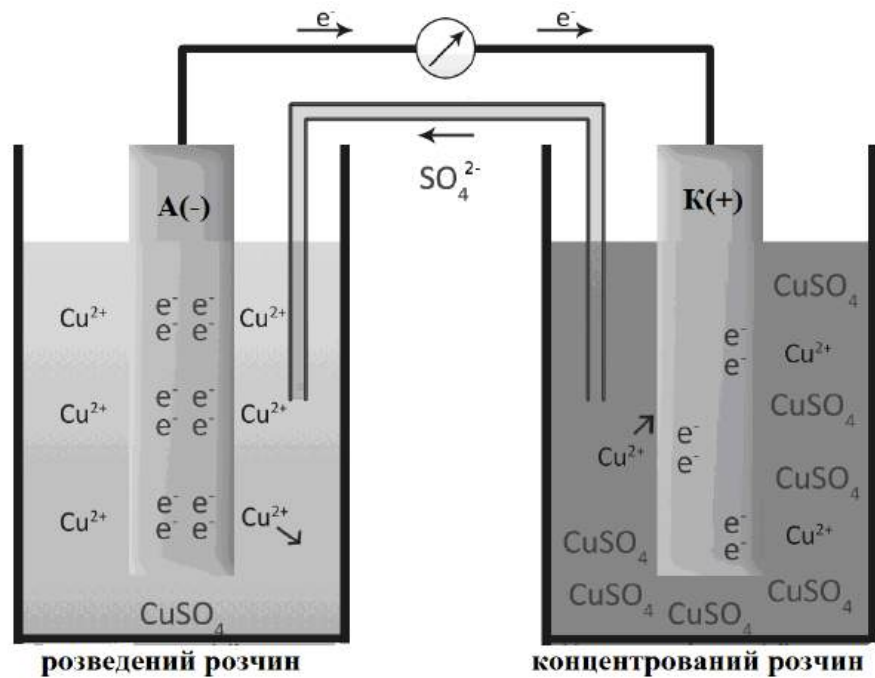


Рис. 8.4. Концентраційний гальванічний елемент

Термогальванічний елемент – це гальванічний елемент, у якому катод та анод утворюються за рахунок відмінності температур на поверхні металу. При цьому область із вищою температурою є анодом (рис. 8.5).

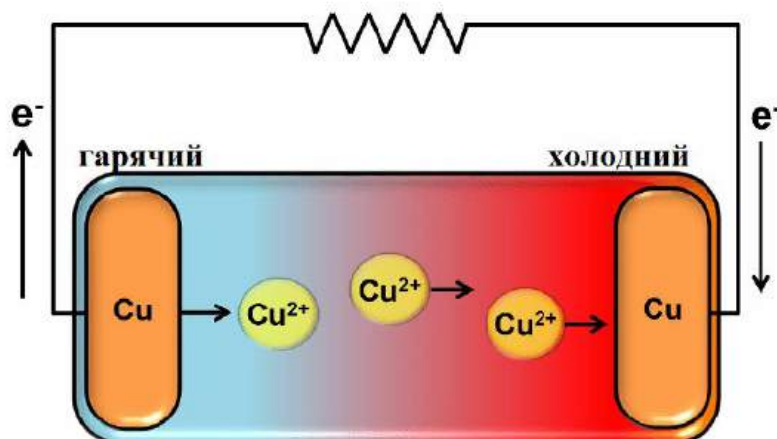


Рис. 8.5. Термогальванічний елемент

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 за малої швидкості перенесення електронів через межу розділу метал-розчин.

Концентраційна поляризація елемента виникає за малої 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*.

8.3 Хімічні джерела струму

8.3.1. 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 коефіцієнтом корисної дії, 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). Хімічні джерела струму застосовують у багатьох галузях промисловості, 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.

8.3 2. Первинні елементи

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

Марганцево-цинковий елемент (елемент Лекланше) (рис. 8.6) має графітовий стрижень катод К(+), обгорнутий манган(IV) оксидом MnO_2 і поміщений в цинковий стакан – анод А(-). У цинковий стакан поміщають електроліт – розчин амоній хлориду NH_4Cl , загущений до драгелеподібного стану крохмалем або борошном.

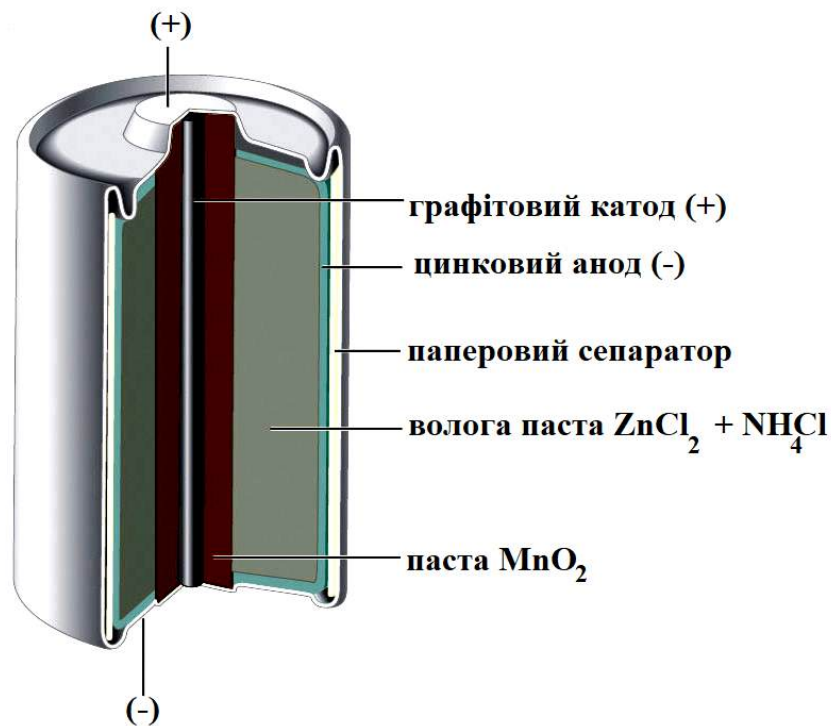
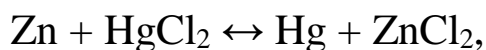


Рис. 8.6. Марганцево-цинковий елемент (елемент Лекланше)

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 меркурій(II) хлориду 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 манган(IV) оксидом



Електродні процеси

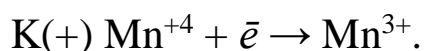
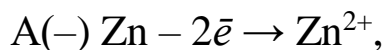


Схема гальванічного елемента

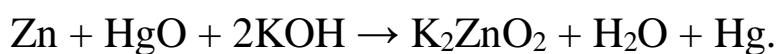


ЕРС досягає 1,5 В. Термін служби – до 1 року.

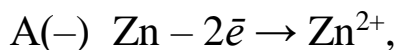
Елементи Лекланше застосовують для живлення радіоприймачів, кишенькових ліхтариків, електрифікованих іграшок.

Окисно-ртутні (ртутно-цинкові) елементи мають найкращі технічні показники. Елементи виготовляють у формі диска, вони прості за конструкцією і зручні в застосуванні, стійкі до ударів, тиску та корозії (рис. 8.7). Єдиний недолік – це використання дорогої та шкідливої ртуті.

Поява струму в елементі обумовлена окисненням цинку меркурій(II) оксидом



Електродні процеси



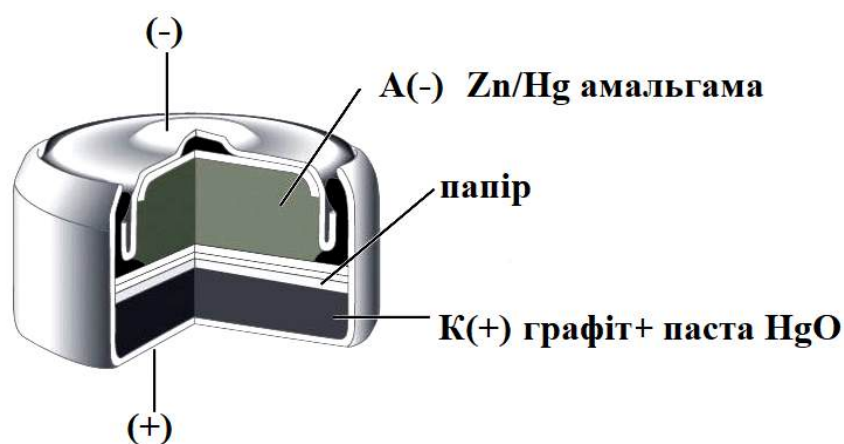


Рис. 8.7. Окисно-ртутний елемент

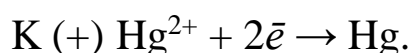


Схема гальванічного елемента



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

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



Електродні процеси

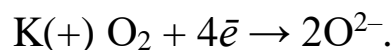
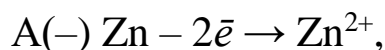


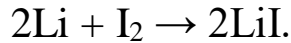
Схема гальванічного елемента



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

Літій-йодний елемент. Всі елементи, описані вище, містять невелику кількість води, яка значно збільшує масу і може

спричинити проблеми з корозією. Одним із небагатьох безводних гальванічних елементів є літій-йодний елемент (рис. 8.8). Анодом служить металевий літій, катодом-твердий комплекс I_2 . Їх розділяє шар твердого LiI , що діє як електроліт, забезпечуючи дифузію іонів Li^+ . Поява струму в елементі обумовлена реакцією



Електродні процеси

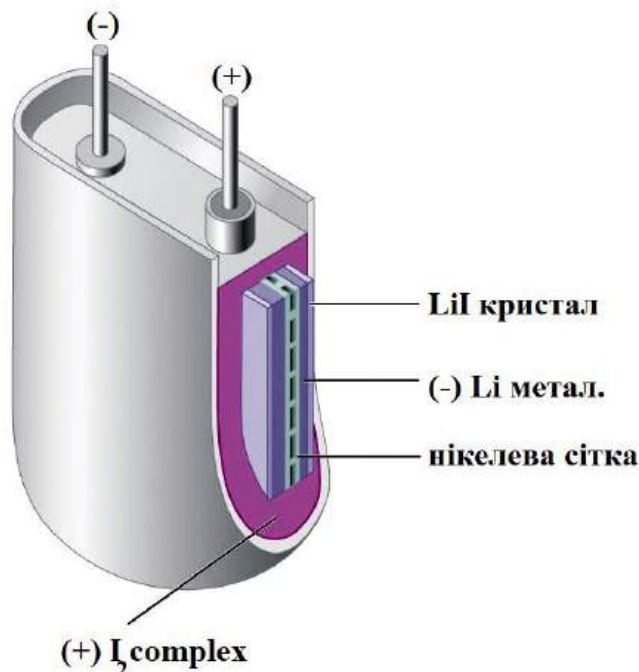
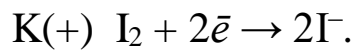
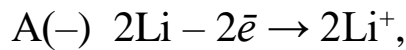


Рис. 8.8. Літій-йодний елемент

Схема гальванічного елемента



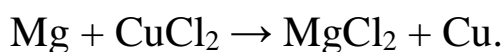
Як показано на рис. 8.8 типовий літій-йодний елемент складається з двох елементів, розділених сіткою із металевого нікелю, що збирає заряд з анода. Через високий внутрішній опір, викликаний наявністю твердого електроліту, електричний струм елемента невеликий. Проте такі батареї зарекомендували себе як довговічні (до 10 років) та надійні. Тому вони використовуються

у випадках, коли часта заміна ускладнена або небажана, наприклад, у кардіостимуляторах та інших медичних імплантатах, а також у комп'ютерах для захисту пам'яті.

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.

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» або мідно-магнієвий елемент, яка використовується для подачі сигналу на воді. Струм в системі виникає завдяки реакції



Електродні процеси

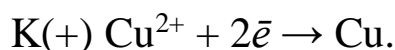
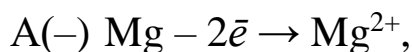


Схема гальванічного елемента



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 військовій і морській справі, у космічних польотах.

8.3 3. Акумулятори (вторинні елементи)

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 розімкнутий). 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. Прагнуть досягти значення $R_{\text{внутр min}} = 0,02 \text{ Ом/дм}^2$;

– 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;

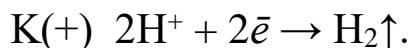
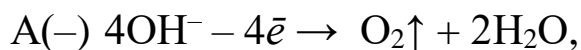
– велика питома ємність (енергоємність) в межах 20–30 кВт/год·кг. Питома ємність – це запас електрики в розрахунку на одиницю маси й об'єму джерела;

– максимально висока питома потужність. Питома потужність, Вт/кг – кількість енергії, що віддається в одиницю часу одиницею маси або об'єму джерела струму. Наприклад, для лужного Fe/Cd-акумулятора питома потужність складає 400 Вт/кг;

– 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 перенапряга виділення H_2 і O_2 . *Перенапряга* – це ускладнення стадії дифузії, адсорбції або розряду іонів H^+ і OH^- на даних металах.

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

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 (рис. 8.9).

У свинцевому акумуляторі відбувається наступна реакція

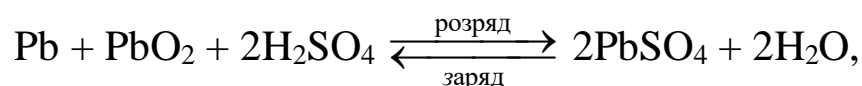
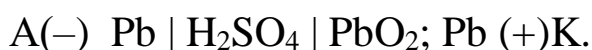


Схема гальванічного елемента



У процесі роботи ЕРС падає. Вважають, що припустимо мінімальне значення ЕРС = 1,8 В. Якщо експлуатувати акумулятор далі, то відбудеться повне витрачання Pb і PbO_2 , що призведе до втрати механічної міцності електродів.

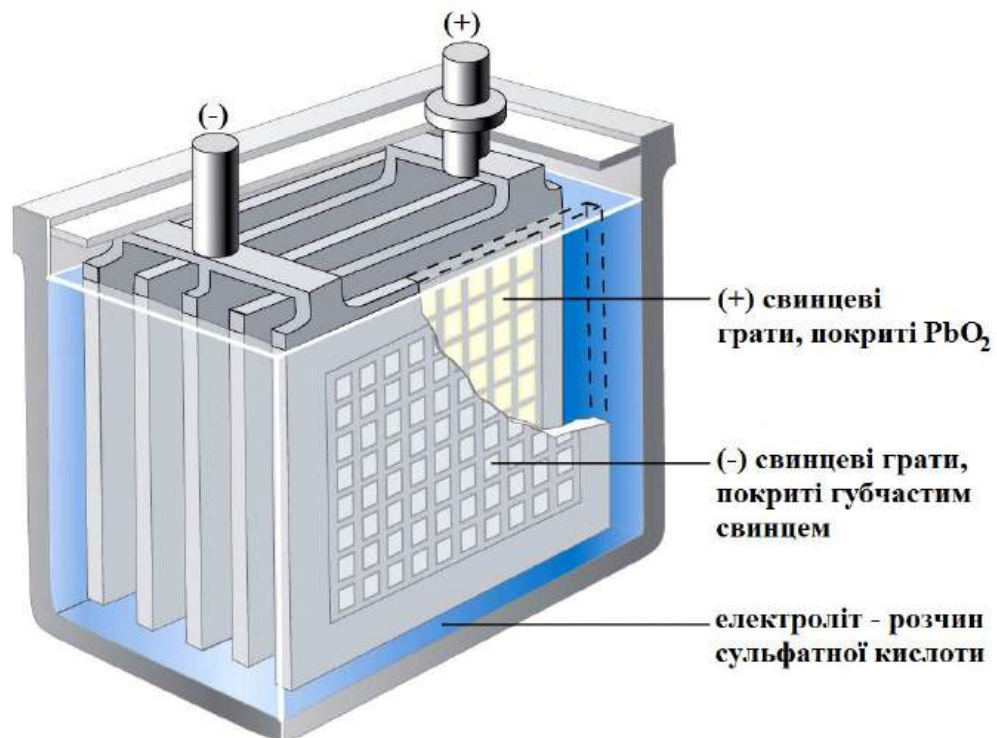


Рис. 8.9. Свинцевий кислотний акумулятор

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 PbSO_4 в Pb і PbO_2 при заряді акумулятора. На електродах з'являється білий наліт, тверді кристали PbSO_4 ростуть і руйнують пористі стінки електродів (рис. 8.10). 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 розряджається через 3 місяці;
- мале число циклів роботи (300–500);



а



б

Рис. 8.10. Грати свинцевого акумулятора а – зовнішній вигляд сульфатації; б – мікрофотографія кристалів PbSO₄

- 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.

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).

Недоліки лужних акумуляторів:

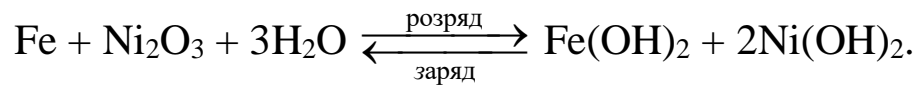
- не можуть розряджатися великими струмами;
- дорожчі за свинцеві акумулятори.

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

Найбільш поширеними є *залізо-нікелеві акумулятори*, що складаються з залізного анода і нікелевого катода, оточеного нікол(III) оксидом Ni₂O₃. Електролітом служить 20 % розчин КОН з невеликою добавкою LiOH, що збільшує термін служби

≈ в 3 рази і розширює діапазон робочих температур від -20°C до $+40^{\circ}\text{C}$.

Сумарна реакція, що протікає в елементі



Електродні процеси

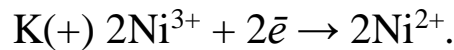
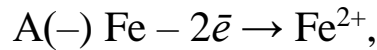
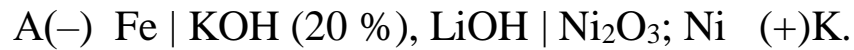


Схема гальванічного елемента



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

Нікель-кадмієвий акумулятор. Анодом служить пористий кадмій, катодом – нікель (рис. 8.11). Нікель-кадмієві акумулятори можна використовувати досить довго.

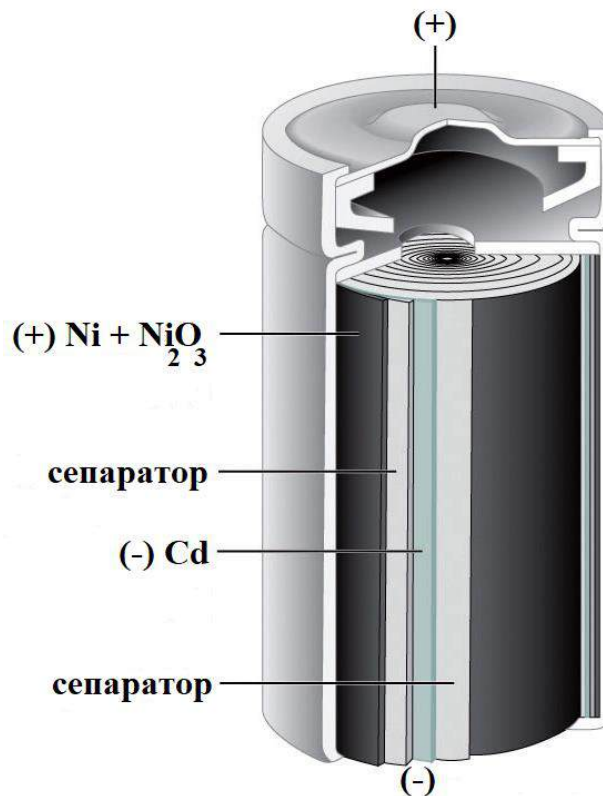
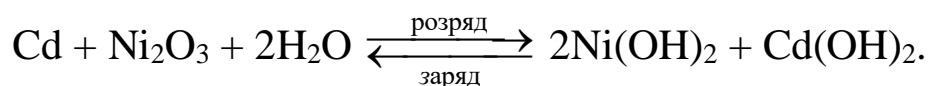


Рис. 8.11. Нікель-кадмієвий акумулятор

Сумарна реакція, що протікає в елементі



Електродні процеси

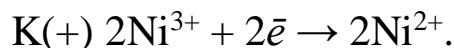
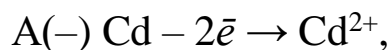
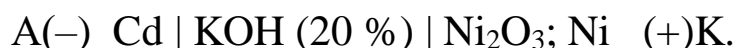


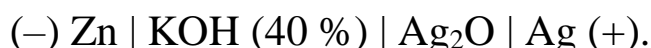
Схема гальванічного елемента



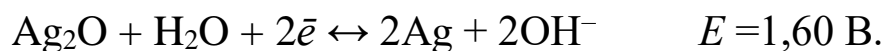
Переваги: швидка зарядка (протягом декількох хвилин) і довговічність, однак вони дорожчі за залізо-нікелеві акумулятори. Число циклів розряду 1000–3000. Застосовують для живлення засобів радіозв'язку, радіоприймачів та іншої електричної апаратури.

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

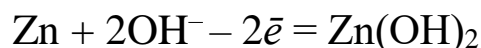
Срібно-цинковий акумулятор може бути представлений схемою



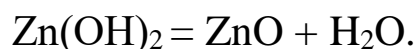
На позитивному електроді протікає процес відновлення



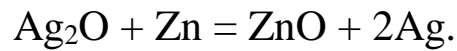
На негативному електроді протікає реакція



з наступним розпадом цинк гідроксиду



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 застосовуються для живлення портативних приладів і апаратів, у військовій, медичній та аерокосмічній техніці.

Перспективні типи акумуляторів мають різновиди, серед яких – літєві джерела струму, що перезаряджаються. 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 (рис. 8.12). Електроди розділені просоченими електролітом пористими сепараторами. Для забезпечення безпеки і довговічності, кожен пакет електродів поміщений в герметичний корпус. При дотриманні цих умов, можливість утворення металевого літію на поверхні електродів практично усунена.

Позитивні електроди літій-іонних акумуляторів створюються виключно з Кобальт оксидів, які містять Літій, або з Li-Mn шпінелів. При заряді літій-іонних акумуляторів відбуваються реакції

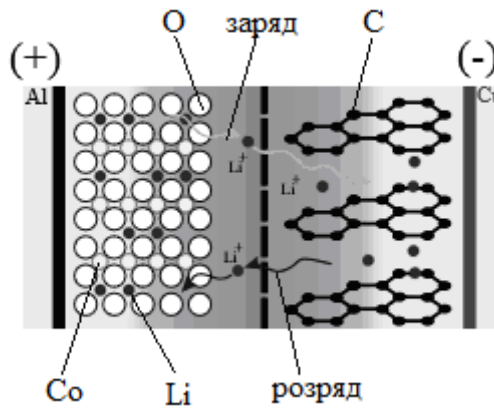
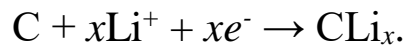


Рис. 8.12. Літій-іонний акумулятор

на позитивних пластинах



на негативних пластинах



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

Літій-полімерні акумулятори (Li-pol) містять анод, відокремлений від катода полімерною перегородкою (поліакрилонітрил), який містить літієву сіль. В результаті стає можливим спрощення конструкції елемента. За однакової питомої щільності, літій-полімерні батареї можуть зберігати більше енергії, чим аналогічні літій-іонні.

Очевидні *переваги* літій-полімерних акумуляторів:

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

Недоліки літій-полімерних акумуляторів:

- не можуть віддавати великі струми розряду;
- не призначені для роботи в діапазоні низьких температур.

Застосовуються для живлення портативних електронних пристроїв.

8.3 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) за робочою температурою:

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

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

3. низькотемпературні ($t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

б) за типом електроліту:

1. лужні;

2. кислотні.

в) за агрегатним станом електроліту:

1. рідкі;

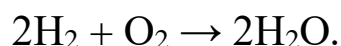
2. тверді;

3. електроліт в мембранах.

Найбільш широко застосовується воднево-кисневий паливний елемент (рис. 8.13). Електролітом елемента служить розчин КОН. Електроди виготовлені з порошку вугілля. Для збільшення пористості електродів до їх складу додають порофор – речовину, яка за високих температур 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 – окисник O_2 . Сумарне рівняння реакції



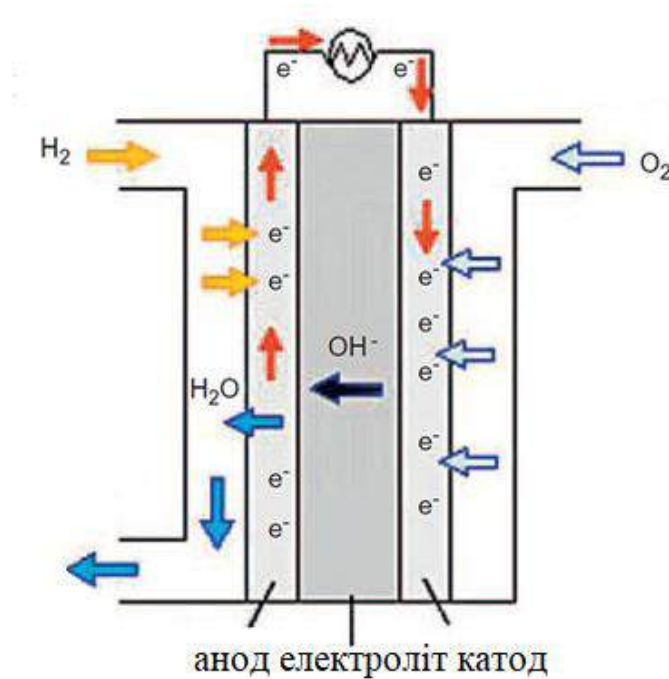


Рис. 8.13. Воднево-кисневий паливний елемент

Електродні процеси



Схема гальванічного елемента



ЕРС = 1,5 В. При роботі катода побічно утворюється H_2O_2 , що 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.

8.4 Корозія металів та методи захисту металів від корозії

8.4.1. Класифікація корозійних процесів

Метали та їх сплави, 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. *Корозія* (від латинського слова «corrodere» – роз'їдати) – мимовільне руйнування металевих матеріалів, що відбувається під впливом навколишнього середовища. 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 господарську проблему. Тому на боротьбу з корозією витрачаються великі кошти.

Існують різні класифікації корозійних процесів.

I. 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:

• 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 .

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

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

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

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

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

- $E^0 < -0,415$ В. Метали підвищеної нестабільності (від початку ряду напруги: Na, Mg, Zn до кадмію Cd). Кородують навіть в нейтральних водних середовищах, що не містять O₂.

- $-0,415$ В $< E^0 < 0$ В. Метали нестабільні (Cd, Ni, Sn). Стійкі тільки в нейтральних середовищах в присутності O₂. Кородують в кислих середовищах навіть у відсутності O₂.

- 0 В $< E^0 < +0,815$ В. Метали проміжної стабільності (Bi, Cu, Ag). Стійкі в нейтральних і кислих середовищах у відсутності O₂. Кородують в нейтральних і кислих середовищах у присутності O₂.

- $+0,815$ В $< E^0 < +1,23$ В. Метали високої стабільності (Pd, Ir, Pt). Не кородують в нейтральних середовищах навіть у присутності O₂.

- $E^0 > +1,23$ В. Метали повної стабільності (Au). Не кородують в кислому і нейтральних середовищах навіть у присутності O₂. Можуть розчинятися в розчинах комплексоутворювачів.

II. Класифікація корозійних процесів по виду поразок:

- загальна;
- місцева.

Загальна корозія може бути рівномірною і нерівномірною (рис. 8.14).



Рис. 8.14. Види загальної корозії металів

При рівномірній корозії шар корозійного пошкодження має однакову товщину. При нерівномірній корозії шар корозійного пошкодження має різну товщину.

Місцева (локальна) корозія – це інтенсивне руйнування металу на окремих ділянках: плямами (широкі, неглибокі), виразками (неширокі, глибокі), пітинг – точкова корозія (вузькі, глибокі поразки), ниткоподібна, кристалітна корозія (рис. 8.15), селективна корозія сплавів.

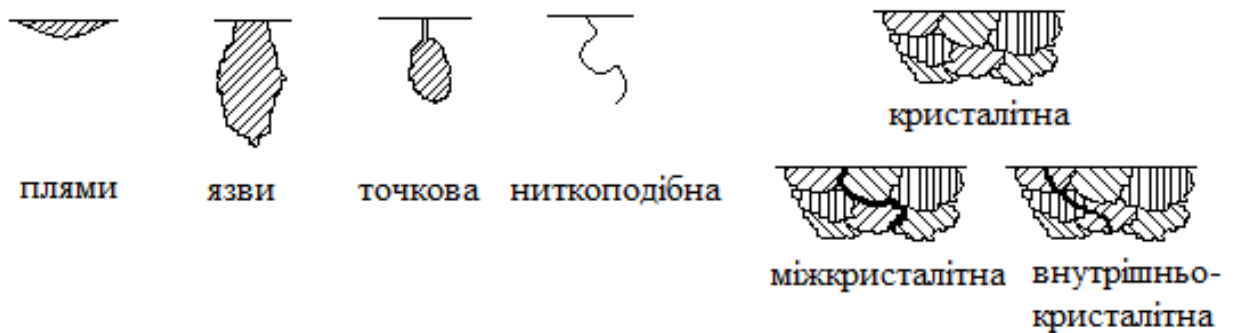


Рис. 8.15. Види місцевої корозії металів

Кристалітна корозія або корозійне розтріскування спостерігається для деталей під механічною напругою. При цьому зовні сліди корозії можуть не спостерігатися. Характерна для хромо-нікелевих сплавів (за температур 500–800 °С), алюмінієвих сплавів, нікелевих сплавів. Кристалітна корозія поділяється на: міжкристалітну (інтеркристалітну) корозію – розтріскування між зернами кристалітів (рис. 8.16а); внутрішньокристалітну (транскристалітну) корозію – розтріскування по зернам кристалітів (рис. 8.16б).

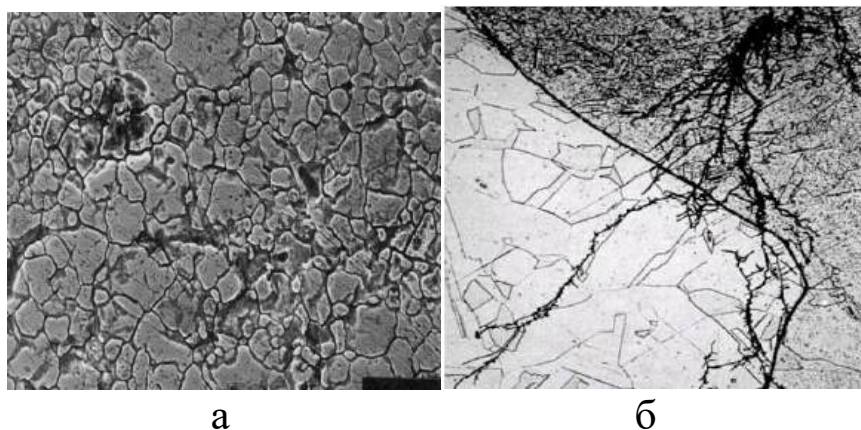


Рис. 8.16. Мікрофотографії кристалітної корозії металів:
 а – міжкристалітна; б – внутрішньокристалітна

Селективна (виборча) корозія є руйнуванням одного структурного компоненту або одночасно декількох компонентів сплавів. До такої корозії схильні сірі чавуни і латунь, в яких відповідно відбувається розчинення електрохімічно активніших заліза і цинку з реалізацією графітизації чавунів і знецинкування латуні (рис. 8.17).

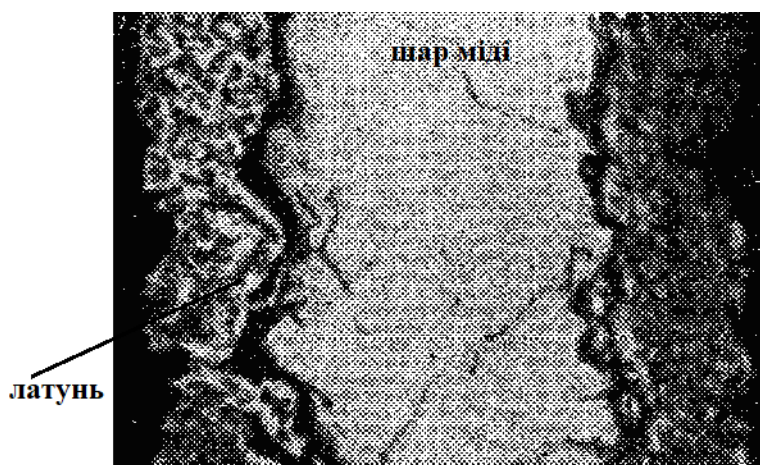


Рис. 8.17. Знецинкування латуні

III. *Класифікація корозійних процесів за механізмом протікання:*

- 1) хімічна;
- 2) електрохімічна.

8.4.2. Хімічна корозія

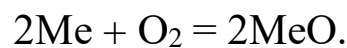
Хімічна корозія – це корозія у відсутності електроліту, що проходить за високих температур. Це процес руйнування металу

під впливом зовнішнього середовища, що йде без виникнення електричного струму. Процес хімічної корозії представляє окисно-відновну реакцію без виникнення електричних мікрострумів. 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 за деяких умов 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 за підвищених температур, коли конденсація вологи на поверхні металу неможлива. Наприклад, корозія двигунів внутрішнього згорання, деталей турбін, ракетних двигунів, окиснення металів в печах, домнах тощо. В результаті газової корозії на поверхні металу утворюються сполуки: оксиди, сульфідні і т.д.

Зазвичай теорію хімічної корозії викладають на прикладі взаємодії металів з киснем. За високих температур молекула кисню адсорбується на поверхні металу, потім поверхня металу покривається плівкою оксиду



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

Якщо метал має змінну валентність, то зазвичай на його поверхні спочатку утворюється оксид з найменшим ступенем окиснення металу, а потім з більшим (рис. 8.18).

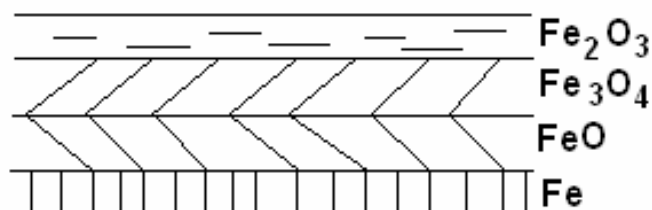


Рис. 8.18. Будова окалини заліза

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 об'єму 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 зі зростанням температури швидкість корозії зростає. Тиск кисню робить великий вплив на швидкість корозії. З підвищенням тиску газу швидкість корозії збільшується до певної межі, а потім різко зменшується. Це явище отримало назву високотемпературної пасивації. Воно пов'язане з утворенням міцної захисної плівки на поверхні металу (рис. 8.19).

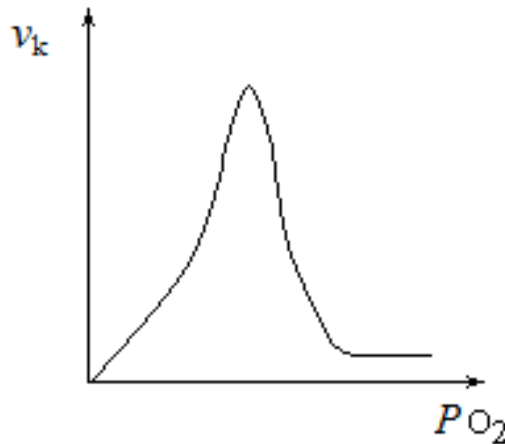
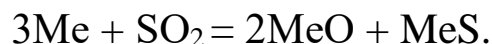
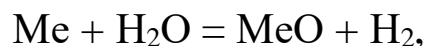
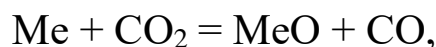
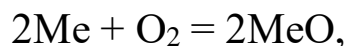


Рис. 8.19. Вплив парціального тиску газу на швидкість газової корозії

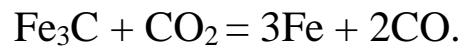
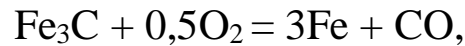
В залежності від складу газового середовища за високих температур метали можуть взаємодіяти з O_2 , $\text{H}_2\text{O}_{\text{пара}}$, CO_2 , SO_2



Швидкість цих реакцій залежить від природи металу.

Основні випадки газової корозії сталі:

- *Знеуглецювання (декарбюрізація) сталі* відбувається за нагрівання в атмосфері, що містить O_2 , CO_2 , що приводить до зменшення вмісту Карбону, який містить сталь у вигляді ферум карбїду Fe_3C . Своєю твердістю сталь зобов'язана саме присутності Fe_3C . За нагрівання сталі атоми Карбону під дією газів окислюються швидше, ніж атоми феруму



В результаті утворюється зовнішній знеуглецьований шар (рис. 8.20).

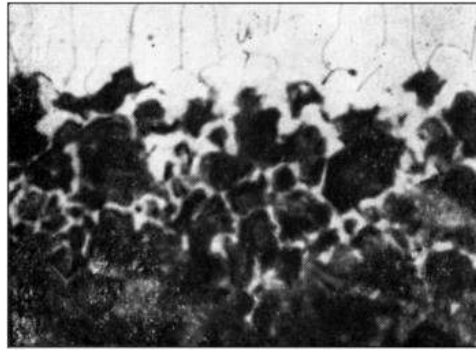
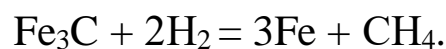


Рис. 8.20. Утворення зовнішнього знеуглецьованого шару на сталі при декарбюрізації

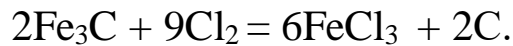
- *Воднева корозія сталі* перебігає при контакті сталі з воднем за високих температур



В результаті утворюється зовнішній знеуглецьований шар.

- *Наводнення сталі* – проникнення водню в сталь, відбувається, коли у всередину стали проникають атоми Гідрогену. Можливо тільки за високих температур, тому тільки за таких умов відбувається дисоціація молекули H_2 на атоми. В результаті цього змінюються фізичні та механічні властивості сталі.

- *Графітизація* протікає в присутності сильних окисників, наприклад

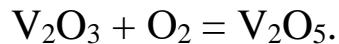
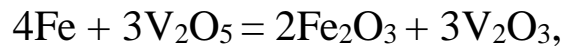


В результаті зовнішній шар збагачується вуглецем.

- *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 ванадій(V) оксидом потрапляє на поверхню сталевих деталей і сприяє підвищенню швидкості корозії, тому V_2O_5 здатний розчиняти захисні оксидні плівки на залізі



а також окислювати залізо



Таким же чином V_2O_5 сприяє корозії нікелю та хрому.

Усі види корозії сталі призводять до зміни складу сплавів, що впливає на їх фізичні властивості. Сталь стає крихкою, різко зменшується пластичність, міцність.

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.

Чинники, що впливають на швидкість хімічної корозії:

- *Характер продуктів корозії.* Утворення суцільних хімічно стіких поверхневих плівок на металі значно сповільнює, а іноді зовсім припиняє хімічну корозію.

- *Температура.* З підвищенням температури інтенсивність корозії зростає, що зумовлено прискоренням дифузії газів через поверхневу плівку та утворенням тріщин.

- *Природа навколишнього середовища.* Швидкість корозії збільшується, якщо у середовищі міститься значна кількість агресивних домішок.

- Властивості металу. Чим активніше метал, тим швидше і краще він кородує.

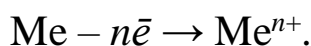
8.4.3. Електрохімічна корозія

Електрохімічна корозія – це процес руйнування металів в середовищі електrolітів, що супроводжується появою електричного струму. Механізм електрохімічної корозії полягає в утворенні на поверхні металу мікрогальванічних елементів (рис. 8.21).



Рис. 8.21. Утворення на поверхні металу мікрогальванічного елемента

На аноді відбувається окиснення металу

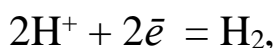


При утворенні мікрогальванічного елемента в місцях контактів двох різних металів анодом буде той метал, який стоїть у ряду напруг вище. Метал, який стоїть у ряду напруг нижче, буде інертним катодом, на його поверхні будуть відновлюватися іони корозійного середовища. Роль катода також відіграють неметалічні домішки (наприклад, Fe_3C у складі сталі); менш деформовані, більш збагачені киснем ділянки поверхні металу; пориста та ушкоджена оксидна плівка. На катоді відбувається відновлення компонентів навколишнього середовища, а саме йонів H^+ чи атомів Гідрогену води. Якщо у середовищі присутній кисень, то відновлюються атоми Оксигену, що складають молекули O_2 .

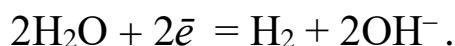
Катодні процеси та умови їх протікання наступні

а) у відсутності кисню

– у кислому середовищі, $\text{pH} < 7$

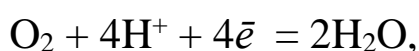


– у нейтральному та лужному середовищі, $\text{pH} \geq 7$,
відновлюються атоми Гідрогену води

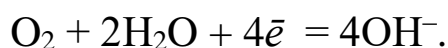


б) за наявності кисню

– у кислому середовищі, $\text{pH} < 7$



– у нейтральному та лужному середовищі, $\text{pH} \geq 7$



Умови перебігу корозії. Потенціал анодного процесу, тобто потенціал окиснення $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$, повинен бути меншим, ніж потенціал процесу відновлення, який відбувається на катодній ділянці.

Потенціал процесу відновлення Гідрогену розраховуємо за рівнянням Нернста для водневого електрода

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH},$$

а потенціал процесу відновлення Оксигену – за рівнянням Нернста для кисневого електрода

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

Залежність потенціалів водневого та кисневого електродів від pH розчинів наведена на рис. 8.22.

Якщо потенціал металу менший і за потенціал водневого, і за потенціал кисневого електродів:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < E_{\text{H}^+/\text{H}_2},$$

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < E_{\text{OH}^-/\text{O}_2},$$

то метал кородує у будь-якому середовищі, тобто і за наявності кисню, і у його відсутності (зона I).

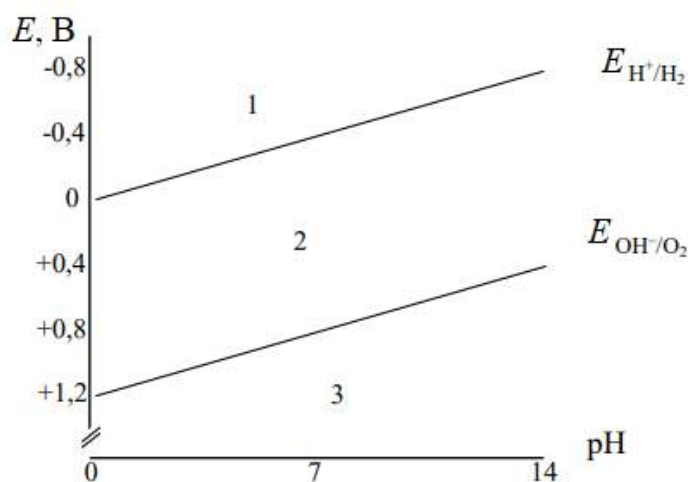


Рис. 8.22. Залежність потенціалів водневого і кисневого електродів від рН середовища

Якщо потенціал металу більший за потенціал водневого електрода, але менший за потенціал кисневого електрода

$$E_{H^+/H_2} < E_{Me^{n+}/Me} < E_{OH^-/O_2},$$

то корозія металу відбувається тільки за наявності кисню у навколишньому середовищі (зона 2).

Якщо потенціал металу більший за потенціал як кисневого, так і водневого електродів

$$E_{Me^{n+}/Me} > E_{H^+/H_2},$$

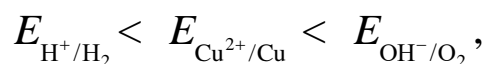
$$E_{Me^{n+}/Me} > E_{OH^-/O_2},$$

то корозія металу неможлива (зона 3).

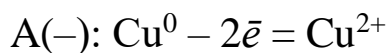
У воді зазвичай міститься розчинений кисень та іони Гідрогену, здатні до відновлення. Розчинений у воді або нейтральному водному розчині кисень може окислити ті метали, потенціал яких менше, ніж 0,8 В. Іони Гідрогену, що знаходяться у воді і в нейтральних водних середовищах, можуть окислити тільки ті метали, потенціал яких менше, ніж -0,41 В.

Приклад 1: Напишіть рівняння електродних процесів, які протікають за електрохімічної корозії міді у кислому середовищі, рН < 7.

Так як стандартний потенціал мідного електрода дорівнює $E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337$ В, тобто знаходиться в інтервалі



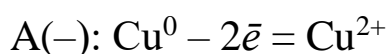
то корозія міді можлива тільки в присутності кисню, який відновлюється в катодному процесі



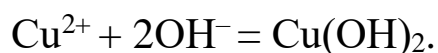
Іони Купруму(II) утворюють сполуки з аніонами середовища.

Приклад 2: Напишіть рівняння електродних процесів, які протікають за електрохімічної корозії міді у нейтральному середовищі, $\text{pH} = 7$.

У відсутності кисню у середовищі корозія міді не перебігає. За наявності кисню



У розчині утворюється продукт корозії – купрум(II) гідроксид



Класифікація електрохімічної корозії за умовами протікання: атмосферна, контактна, за різним доступом O_2 , ґрунтова, морська, фретинг (сумісна дія агресивного середовища та сил тертя), кавітація (ударний вплив корозійного середовища, що руйнує захисні плівки на метали), електрокорозія під дією блукаючих струмів.

Розглянемо окремі види електрохімічної корозії.

Атмосферна корозія – це корозія металів у вологому повітрі за звичайних температур. Швидкість атмосферної корозії залежить від температури, вологості повітря, механічного навантаження, pH середовища.

Електрохімічна корозія за різним доступом кисню (аерації) спостерігається в тих випадках, коли деталь знаходиться в розчині, але доступ розчиненого кисню до різних її частин неоднаковий. При цьому ті частини металу, доступ кисню до

яких мінімальний, кордують значно сильніше тих частин, дифузія кисню до яких більше (рис. 8.23).

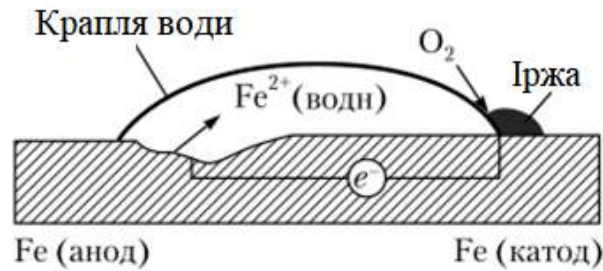


Рис. 8.23. Схема корозії заліза під краплею вологи

Різний доступ кисню до поверхні металу може бути причиною електрохімічної корозії в ґрунті металічних виробів: труб, нафтопроводів, будівельних конструкцій тощо (рис. 8.24). Та частина поверхні металу, що відокремлена від ґрунту прошарком повітря, стає катодом, а руйнується та частина поверхні металу, до якої щільно прилягає ґрунт, що ускладнює доступ повітря. Тому ж виникає корозія металу і на межі між сухим та вологим ґрунтом, який на відміну від сухого погано пропускає повітря



Рис. 8.24. Виникнення корозійних пар за нерівномірної аерації в ґрунті

Контактна корозія виникає, коли два метали з різними потенціалами торкаються один з одним у водному середовищі, або за наявності вологи (зварний шов, порушення цілісності захисного металевого покриття, контакт основного металу з домішками інших металів, контакт компонентів сплавів). 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,

(+) Ni / Fe (-) – кородує Fe,

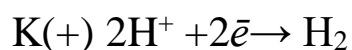
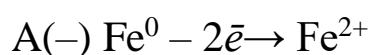
(+) Cu / Fe (-) – кородує Fe.

В останньому випадку Fe кородує швидше, ніж у контактній парі Fe / Ni. Розберемо як протікає електрохімічна корозія цієї контактної пари у кислому середовищі за рН 4 і у нейтральному середовищі (рН 7). Можливість перебігу корозії металу визначається співвідношенням потенціалів анодного та катодного процесів. Потенціал анодного процесу дорівнює $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44$ В. Потенціал катодного процесу у кислому середовищі $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 4 = -0,236$ В. Оскільки $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$, то корозія заліза в кислому середовищі відбувається. Потенціал катодного процесу у нейтральному середовищі $E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = 1,23 - 0,059\text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = 1,23 - 0,413 = 0,817$ В. Оскільки $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 < E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}$, то корозія заліза у нейтральному середовищі відбувається.

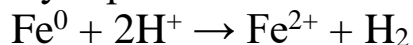
Приведемо рівняння корозії металів на прикладі контактної корозії пари Fe/Cu

у відсутності кисню

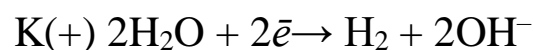
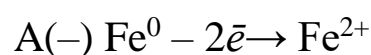
Кисле середовище



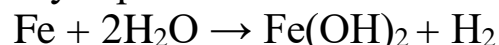
Сумарно:



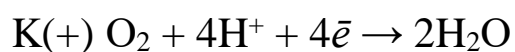
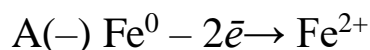
Нейтральне середовище



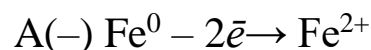
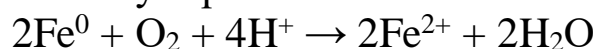
Сумарно:



за наявності кисню



Сумарно:



Сумарно:



Продукти корозії: у кислому середовищі – сіль електрохімічно активного металу; в лужному середовищі – гідроксид електрохімічно активного металу.

Електрокорозія під дією блукаючих струмів. Електротранспорт може спричинити корозію металевих труб та оболонки кабелів, прокладених у землі (рис. 8.25). Блукаючі струми тим сильніші, чим більший опір рейки і чим менше вона ізольована від землі.

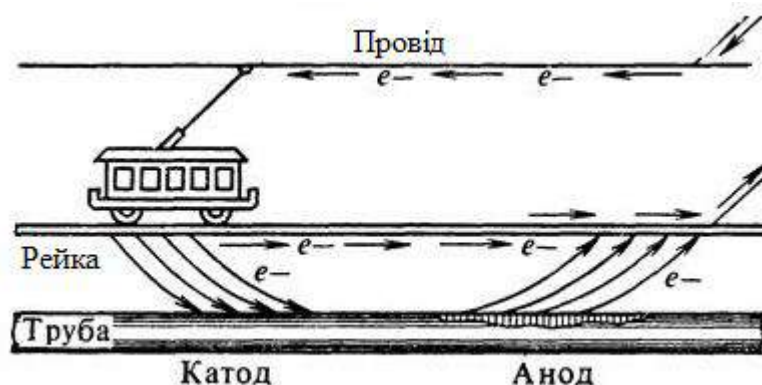


Рис. 8.25. Електрокорозія під дією блукаючих струмів

Часто відбувається сумісна хімічна і електрохімічна корозія. Так, наприклад, у двигунах автомобілів за невисоких температур конденсується вода, в якій розчиняється SO_2 і SO_3 (продукти згоряння палива) і протікає електрохімічна корозія в кислому середовищі.

8.4.4. Чинники, що впливають на швидкість корозії металів

Швидкість електрохімічної корозії залежить від внутрішніх та зовнішніх чинників.

Внутрішні чинники, що впливають на перебіг корозії.

- *Пори та ушкодження оксидної плівки, що вкриває поверхню металу.* Катодною ділянкою корозійного процесу є оксидна плівка, а анодом – оголена поверхня металу, тобто внаслідок корозії руйнується метал (рис. 8.26).

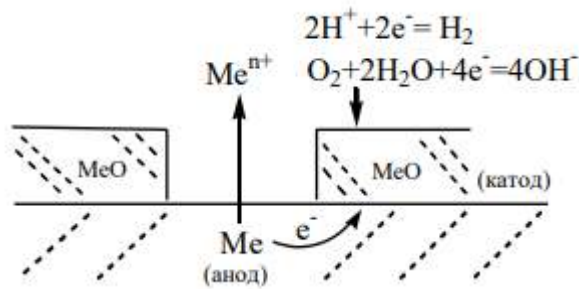
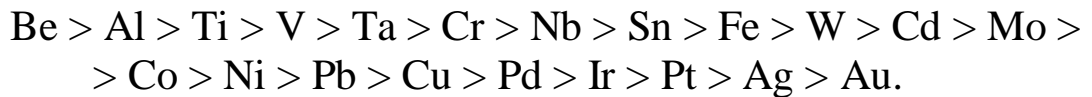


Рис. 8.26. Інтенсифікація корозійного процесу за uszkodження оксидної плівки

- *Схильність металів до пасивації.* Пасивація – це набуття корозійної стійкості металом внаслідок утворення на його поверхні щільних непоруватих плівок. За схильністю до пасивації метали розміщуються у ряд



- *Механічні деформації,* що виникають внаслідок обробки металу. При контакті двох ділянок металу – деформованого та недеформованого – виникає корозійна пара, анодом якої є деформована ділянка металу (рис. 8.27). Саме тому поламки металічних виробів відбуваються у місцях пресувань, свердління, витягування тощо.

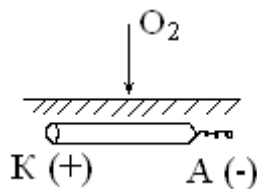


Рис. 8.27. Вплив механічних деформацій на корозійний процес

- *Стан поверхні металу.* Корозійна стійкість металу підвищується за термічної обробки поверхні, яка полегшує знімання механічного напруження у металі.

- *Неметалічні включення у складі металу.* Наприклад, сталь містить включення ферум карбїду Fe_3C . Ці включення під час корозії сталі є катодами, а основний метал, тобто залізо, виступає у ролі анода (рис. 8.28).

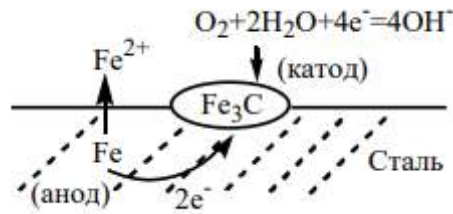


Рис. 8.28. Вплив неметалічних включень на корозійний процес

- *Структура сплавів*, яка може бути гомогенною (тверді розчини) і гетерогенною (сплави, що складаються з кількох твердих мікрофаз). Швидкість електрохімічної корозії зростає при переході від гомогенних до гетерогенних сплавів. Анодні включення до сплаву (більш активні метали) або не змінюють швидкість корозії, або викликають розвиток локальних корозійних поразок. Катодні структурні включення до сплаву (менш активні метали) призводять до зростання корозії основного металу. Наприклад, катодні включення Сu у залізі.

Зовнішні чинники, що впливають на перебіг корозії.

- *Контакти металів різної природи*, що виникають: у приладах та механізмах – це контакт деталей, вироблених з різних металів; у технічних металах – це контакт основного металу з домішками інших металів, у сплавах – це контакт різних компонентів сплавів.

- *Неоднорідність концентрацій рідкої фази*, що викликає виникнення концентраційної ЕРС.

- *Неоднорідність нагрівання метала*, що викликає виникнення термогальванічної ЕРС.

- *Наявність щілин та зазорів*, що інтенсифікує перебіг корозії за різної дифузії кисню та виникнення пар диференціальної аерації.

- *Вплив кислотності середовища*. За впливом рН середовища на перебіг електрохімічної корозії всі метали поділяють на п'ять основних груп, кожна з якої має свій вид залежності (рис. 8.29).

а) Благородні метали (Au, Ag, Pt), швидкість корозії яких надзвичайно мала і не залежить від рН середовища.

б) Метали, що є нестійкими у кислому та нейтральному середовищі, але виявляють корозійну стійкість за рН > 7. Наприклад, Mg.

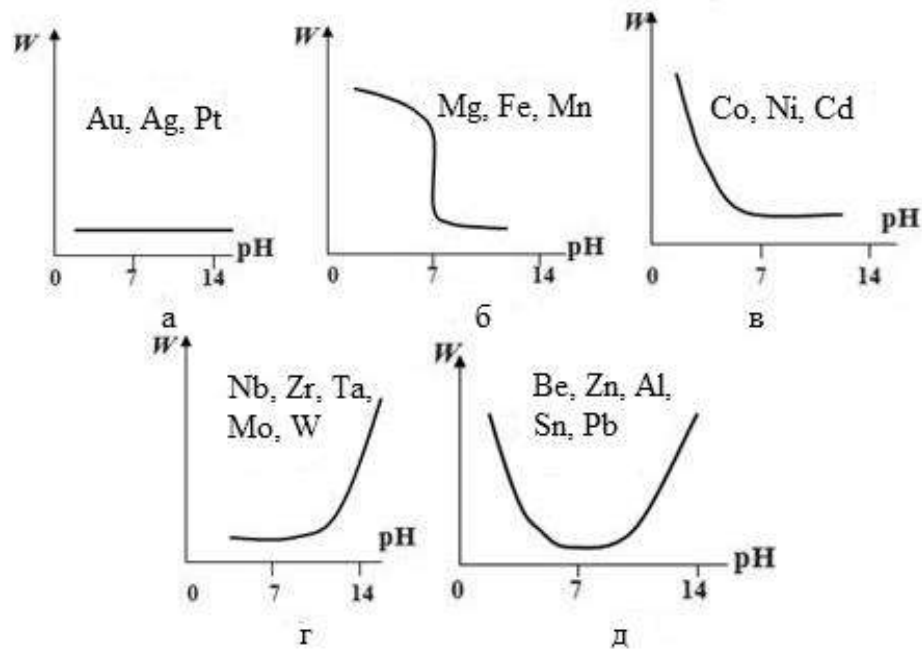


Рис. 8.29. Залежність швидкості корозії від pH середовища

в) Малостійкі у кислому середовищі метали, однак досить стійкі у нейтральному і лужному середовищах. Наприклад, Ni.

г) Метали, стійкі у кислому та нейтральному середовищах і нестійкі за $\text{pH} > 7$. Наприклад, Mo.

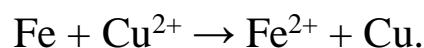
д) Метали, стійкі тільки у нейтральному середовищі, але нестійкі у кислому та лужному середовищах – амфотерні метали. Наприклад, цинк та алюміній у кислотах утворюють катіони Zn^{2+} і Al^{3+} , а в лугах – аніони ZnO_2^{2-} і AlO_2^- .

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

- *Іонний склад корозійного середовища.* Корозійне середовище може містити іони-активатори, які прискорюють корозію, та іони-інгібітори, які її уповільнюють.

Аніони-активатори (Cl^- , Br^- , I^-) руйнують захисні оксидні плівки і утворюють розчинні продукти, чим посилюють корозію металів. Аніони CN^- , NO_2^- зв'язують іони металів у комплекси ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$), чим полегшують іонізацію металів.

Катіони-активатори – це багатозарядні катіони малоактивних металів, які окислюють більш активні метали, наприклад,



Аніони-інгібітори діють за двома напрямками: утворення з металом малорозчинної сполуки ($\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$) або пасивація металів за рахунок аніона-окисника (NO_3^-).

Катіони-інгібітори, які утворюють малорозчинні сполуки з OH^- -іонами, що виникають на катодній ділянці. До таких катіонів, наприклад, відносяться Zn^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} .

8.4.5. Методи захисту металів від корозії

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

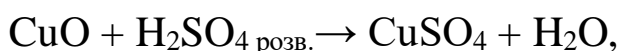
- а) вплив на метал;
- б) вплив на агресивне середовище;
- в) урахування особливостей конструювання металевих виробів.

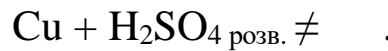
А) Вплив на метал як засіб захисту металів від корозії включає: обробку поверхні метала, легування, нанесення металевих і неметалевих покриттів, електрохімічний захист.

• *Обробка поверхні металу* включає механічну зачистку для видалення шарів окалини, знежирення, травлення та фосфатування. Механічна обробка здійснюється зі застосуванням абразивних матеріалів.

Знежирення необхідно для видалення з поверхні металу жирів мінерального і тваринного походження. Жири мінерального походження (мастило, смоли, парафін) видаляються хлорованими вуглеводневими розчинниками ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$). 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, нітратну, хлоридну, фторидну і фосфатну кислоти. Причому кислота не повинна реагувати з самим металом. Наприклад,





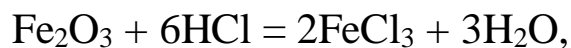
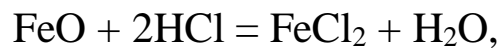
Щоб запобігти корозії основного металу кислотою, в неї вводять інгібітори. Для розчинів HCl і H₂SO₄ інгібітором є NaCl.

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

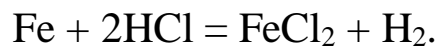


Іони CO₃²⁻ і PO₄³⁻ є інгібіторами корозії металів.

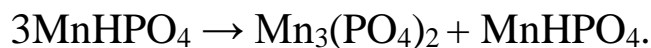
У промисловості для травлення залізних виробів застосовують в основному HCl і H₂SO₄. Приведемо як приклад травлення сталі хлоридною кислотою



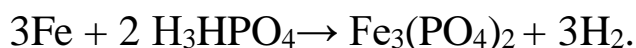
Крім того відбувається і часткова взаємодія заліза з HCl



Фосфатування – це метод захисту металів від корозії, при якому утворюються сольові плівки з нерозчинних фосфатів металів. Фосфати найчастіше захищають сталь. Процес передбачає обробку сталевих деталей у гарячому розчині гідрогенфосфатних солей (MnHPO₄, FeHPO₄, ZnHPO₄). При контакті зі сталлю кисла сіль розкладається з утворенням малорозчинних фосфатів, що осідають на поверхні металу у вигляді поруватих плівок



Ортофосфатна кислота також взаємодіє з поверхнею деталі



Плівки фосфатів мають гарну адгезію до металу, але є пористими. Тому поверх них необхідно наносити лакофарбове покриття.

• *Легування* – це основний засіб захисту металів від хімічної корозії, проте застосовується і за електрохімічної 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 має корозійної стійкості, а при вмісті Al, рівному 14 %, на поверхні сплаву утворюється міцна захисна плівка Al_2O_3 ;

– утворення подвійних оксидів основного металу і легуючого компонента. Ці оксиди мають значно більш високу захисну здатність, ніж оксиди кожного металу окремо. Наприклад, високими захисними властивостями володіють оксиди: $\text{Fe}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_4$;

– введення як легуючих компонентів благородних металів, які збільшують корозійну стійкість металевих виробів у цілому.

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 кремнію за концентрації більше 10 % підвищує стійкість до дії кислот. Введення 0,1–0,5 % міді збільшує корозійну стійкість в агресивних середовищах. Добавка цирконію істотно знижує крихкість заліза за низьких температур.

Захисні покриття. Для захисту від хімічної та електрохімічної корозії застосовують металеві та 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, знежиренням, травленням, фосфатуванням.

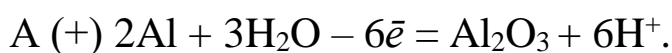
• *Захисні неметалічні покриття*: лакофарбові, полімерні, емалі, мастила, фосфатовані, оксидні, бетонні (використовують для захисту великих металевих споруд та підземних комунікацій). Переваги неметалічних покриттів: дешевизна, відносна простота нанесення, легкість відновлення за руйнування покриття, сполучуваність з іншими засобами захисту, можливість отримання покриття різного кольору. Недоліки: мала термостійкість (до 150–200 °С), невисока механічна міцність, недостатня стійкість до водного середовища.

Лакофарбові покриття наносять за допомогою щітки, методом занурення, розпилення, електрофорезу, коли заряджені частинки фарби притягуються поверхнею протилежно зарядженого виробу. Лакофарбові покриття недостатньо термостійкі та механічно міцні, вони здатні тільки гальмувати розвиток корозійного процесу, а не зупинити його.

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

Емалі – це склоподібні маси, одержані при плавленні піску, крейди, глини, польового шпату, соди, бури, фтористих солей та ін. Емалі термостійкі до 1000–1500 °С. Вони стійкі до мінеральних і органічних кислот, в газових середовищах, але руйнуються гарячими розчинами лугів і фтористих сполук. Основна вада силікатних емалей – їх крихкість та розтріскування під дією теплових і механічних напружень

Оксидування (анодування) – створення на поверхні металу захисної плівки оксидів, застосовується в промисловості для сплавів Al, Cr, Ti, Fe (рис. 8.30). Оксидування сталі називається воронування. Природна захисна плівка оксидів на поверхні Al не є достатньою для його захисту від корозії. Зазвичай оксидування сплавів алюмінію проводять в процесі електролізу в розчинах сульфатної кислоти



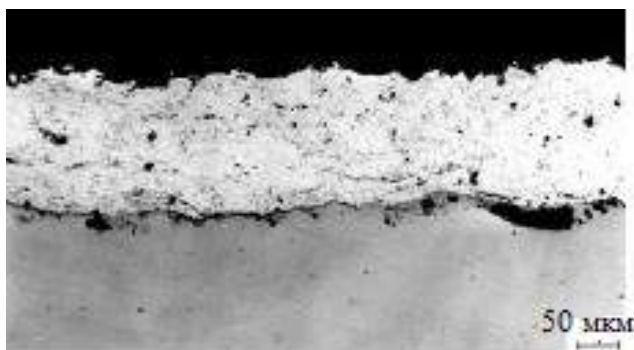


Рис. 8.30. Мікрофотографія оксидної плівки на поверхні металу

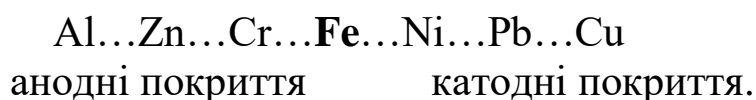
Також можливо проведення оксидування хімічним способом при обробці розчинами, що містять аїони-окисники NO_3^- , ClO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} .

Плівка Al_2O_3 в агресивних 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 за високих температур;
- 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



Проте за високих температур у парі Zn / Fe анодом стає залізо.

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 адгезією міді з більшістю металів.

Кадмійовані захисні покриття відрізняються високою пластичністю. Вони наносяться на різьбові з'єднання. Кадмій є токсичним металом, тому кадмійовані покриття мають обмежене застосування, головним чином, 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.

Алітйоровані 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.

Корозійні процеси, які протікають за порушення 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. За порушення цілісності анодного покриття кородує покриття (рис. 8.31).

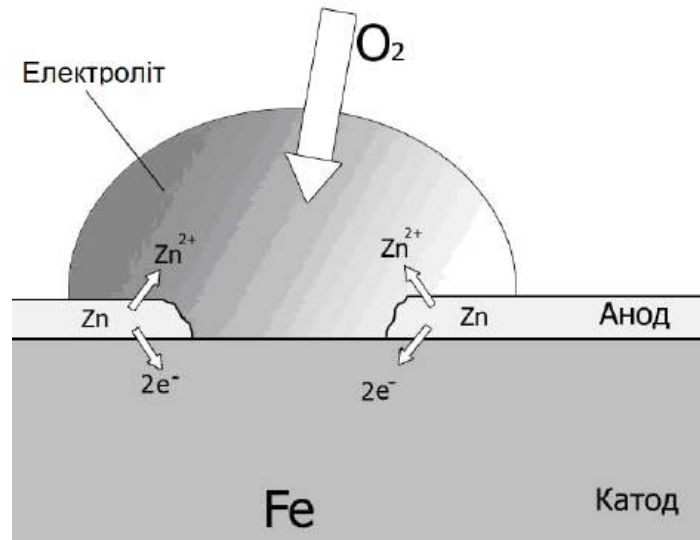
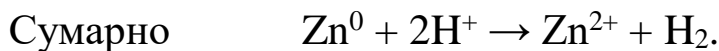
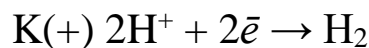
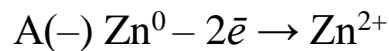
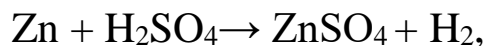


Рис. 8.31. Корозія анодного захисного покриття

Середовище кисле $\text{pH} < 7$

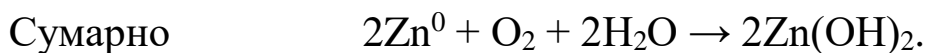
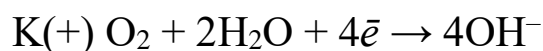
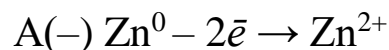


Наприклад, у середовищі H_2SO_4 йде сумарна реакція корозії:



тобто продуктом корозії є сіль більш активного металу ZnSO_4 .

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



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

2. Олов'яне захисне покриття на залізі Fe / Sn відноситься до катодних покриттів. За порушення цілісності катодного покриття кородує основний метал (рис. 8.32).

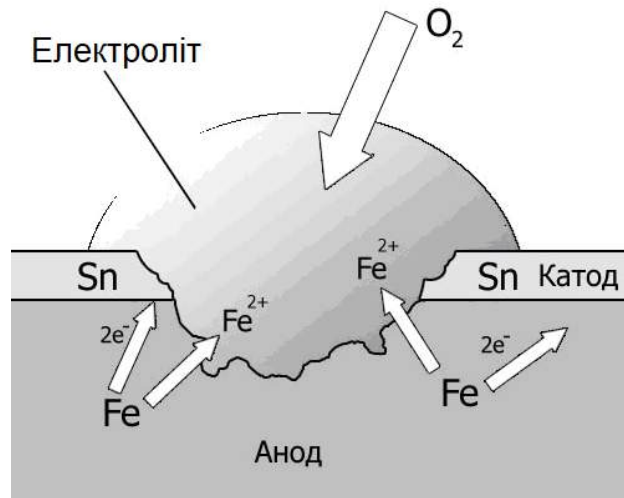
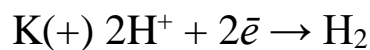
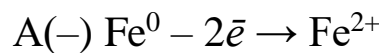


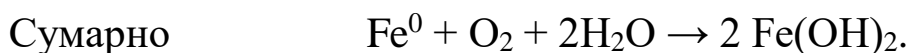
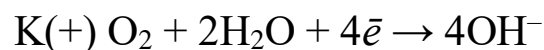
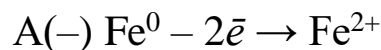
Рис. 8.32. Корозія контактної пари Fe / Sn за порушення цілісності катодного захисного покриття

Середовище кисле $\text{pH} < 7$



Продуктом корозії є сіль основного металу.

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



Продуктом корозії є гідроксид основного металу.

• *Електрохімічний захист* здійснюється за рахунок поляризації металевої конструкції.

Залежно від типу поляризації металевої конструкції розрізняють катодний і анодний і захист.

Залежно від способу складання корозійного елементу розрізняють протекторний захист і захист зовнішнім електричним струмом.

Катодний протекторний захист здійснюється шляхом приєднання конструкції, яка захищається до металу-протектору, що має більш електронегативний електродний потенціал (рис. 8.33а). 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 метала і використання захисних покриттів. Наприклад, один Mg-протектор захищає трубопровід довжиною 30 м, а забітумований трубопровід довжиною – 8 км.

Катодний захист зовнішнім електричним струмом здійснюється за приєднання металевої конструкції до негативного полюса зовнішнього джерела струму (рис. 8.33б). Конструкція стає катодом. Використовується для захисту від водної та ґрунтової корозії Al, Cu і Fe. Не використовується для захисту від атмосферної корозії і в органічних середовищах, електропровідність яких низька. В якості анодів використовують шматки Fe.

Анодний захист застосовують рідше, головним чином у середовищах з високою електропровідністю для захисту металів і сплавів, що мають підвищену схильність до пасивації: сплавів Ti і Al, вуглецевих низьколегованих нержавіючих сталей. При анодному захисті метал позитивно поляризується і пасивується, внаслідок чого швидкість корозії суттєво знижується. Анодний захист може бути двох видів.

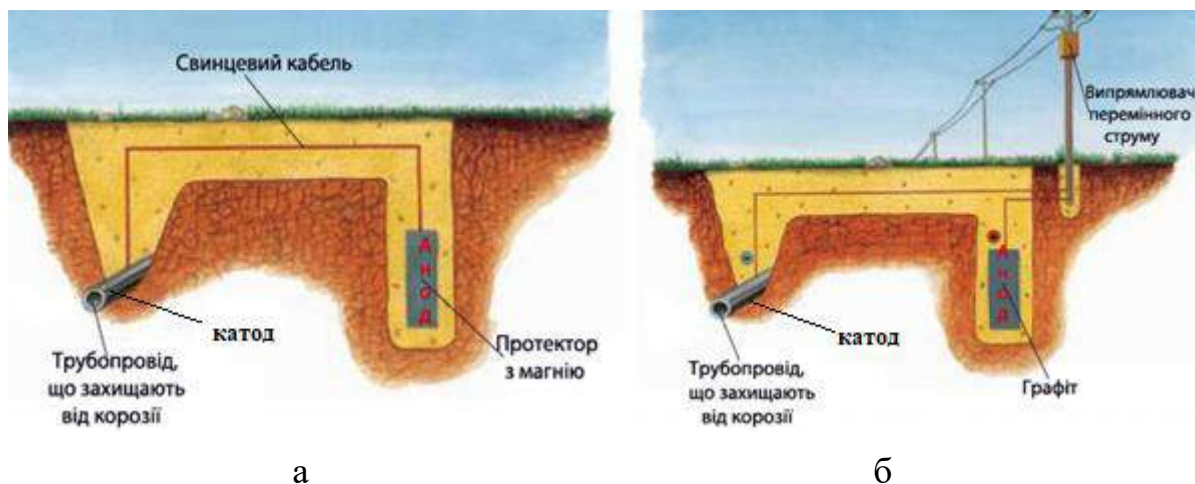


Рис. 8.33. Катодний захист металів: а – протекторний; б – зовнішнім електричним струмом

Анодний протекторний захист здійснюється шляхом приєднання металевої конструкції до малоактивного метала, який має великий електродний потенціал, тому основний метал поляризується анодно.

Анодний захист зовнішнім електричним струмом 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.

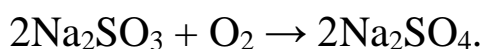
Б) Вплив на агресивне середовище як засіб захисту від корозії включає в себе: створення інертної атмосфери (використовується для транспортування виробів з металу); усунення агресивного реагенту; додавання інгібіторів.

Усунення або зменшення сили дії агресивного реагенту застосовується для замкнутих систем з незмінним об'ємом і включає знекиснення (деаерацію) агресивного середовища і нейтралізацію середовища за допомогою лужних агентів.

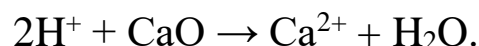
Знекиснення агресивного середовища здійснюють різними способами:

– термічною обробкою корозійного середовища, оскільки за підвищення температури розчинність газів зменшується;

- продуванням через середовище інертних газів;
- хімічним знекисненням при введенні у середовище відновників кисню, наприклад



Зниження концентрації Н⁺-іонів шляхом нейтралізації агресивного середовища вапном або каустичною содою, наприклад,



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–NH₂, тіоспирти R–SH, тіоефіри R₁–S–R₂, ацетилени 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 Na₂CrO₄, K₂Cr₂O₇; нітрити NaNO₂, KNO₂; борати Na₃BO₃, Na₂B₄O₇; фосфати Na₃PO₄, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄; силікати nNa₂O·mSiO₂. Неорганічні інгібітори діють в нейтральних середовищах. Механізм їх дії – вплив на анодний процес, викликаючи пасивацію металу.

В) 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.

8.5 Електроліз

8.5.1. Послідовність розрядки іонів на електродах

Електроліз – це сукупність процесів, що відбуваються при проходженні постійного струму через розчин або розплав електроліту, в який опущені два електроди. Сутність електролізу полягає в тому, що до негативного електроду (катода) переміщуються позитивні іони, а до позитивного електроду (анода) – негативні іони і розряджаються на них (рис. 8.34). При електролізі хімічна реакція здійснюється за рахунок енергії електричного струму, що підводиться ззовні, в той час як при роботі гальванічного елемента енергія хімічної реакції, мимовільно протікає в ньому, перетворюється на електричну. Тому анод має знак «+», а катод «-». Але як і раніше, на аноді протікає реакція окиснення, а на катоді – реакція відновлення.

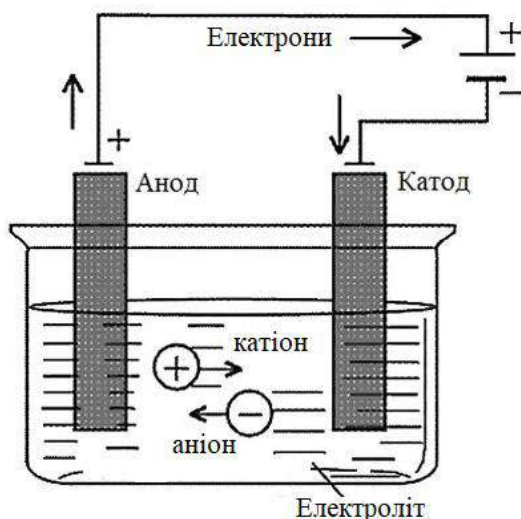


Рис. 8.34. Загальна схема електролізера

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

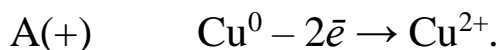
Для прикладу наведемо схему електролізу розчину солі CuCl_2 (анод нерозчинний):



Розглянемо черговість розрядки іонів на електродах.

Анодні процеси – процеси окиснення протікають на анодах різної природи. 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).

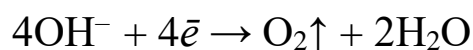
На активному аноді спостерігається активне розчинення металу, з якого виготовлений електрод. Наприклад, розчинення мідного аноду



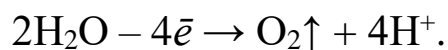
На інертному аноді черговість залежить від виду аніона (кислотного залишку). Якщо кислотний залишок не містить Оксиген, то він окислюється в першу чергу, наприклад: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} (крім F^-), а іон OH^- залишається в розчині. Наприклад,



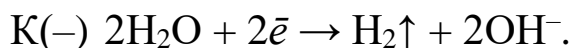
Якщо аніон оксигенвмісний (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), то в першу чергу окислюється Оксиген гідроксид-іонів OH^- , якщо середовище лужне



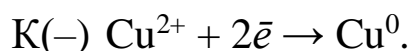
або Оксиген води, якщо середовище нейтральне або кисле



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



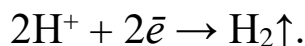
Якщо ж потенціал металу більше стандартного потенціалу олова $E^{\circ}_{\text{Me}} > E^{\circ}_{\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}$, то в першу чергу йде відновлення самого металу



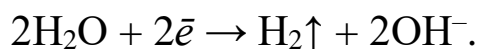
За наявності кількох катіонів у розчині їх катодне осадження відбуватиметься у порядку зменшення величини стандартного електродного потенціалу.

Для металів, розташованих в ряду напруг металів між Al і Sn, в кислому середовищі катодно відновлюються іони Гідрогену, а в нейтральному або лужному середовищі – відновлюються іони металу.

Електрохімічне виділення водню з кислих розчинів відбувається внаслідок розряду іонів Гідрогену

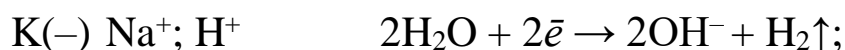


У разі ж нейтральних або лужних середовищ виділення водню є результатом електрохімічного відновлення Гідрогену води



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)



3. Розплав KCl (інертний анод)



8.5.2. Практичне застосування електролізу

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

1. Отримання магнію 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.

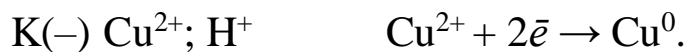
2. Електролітичне рафінування – видалення домішок з металів при електролізі у металургійної промисловості. Метал, що піддається очищенню, служить анодом. При електролізі він розчиняється і у вигляді іонів металу переходить в розчин. Далі іони металу відновлюються на катоді, утворюючи осад чистого металу.

Розглянемо як приклад електрорафінування міді (рис. 8.35). Електролітом служить розчин CuSO_4 , в який додають H_2SO_4 для збільшення електропровідності розчину.



Рис. 8.35. Електрорафінування міді

Розчин CuSO_4 (активний Cu -анод)



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

- 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.

- Au , Ag – 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.

3. Хімічна промисловість використовує *електрохімічний синтез*.

- Отримання NaOH і Cl_2 (рис. 8.36) при електролізі розчину NaCl (інертний анод)

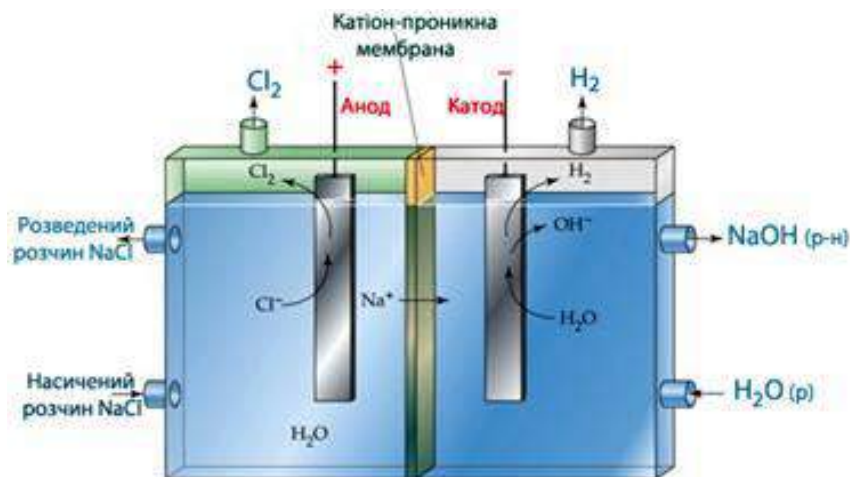
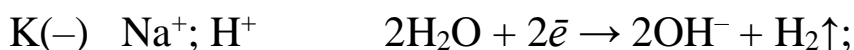


Рис. 8.36. Отримання гідроксиду натрію та хлору



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

- Отримання водню H_2 при електролізі розчинів NaOH , H_2SO_4 , Na_2SO_4 (на катоді). Використання чистої води для отримання H_2 і O_2 недоцільно через її низьку електропровідність. Тому, на практиці використовують розчини солей, кислот або лугів – розчинів з високим значенням електропровідності.

4. 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.) (рис. 8.37а). 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; за пропускання струму на деталі осаджується шар захисного металу.

Гальванопластика – це процеси отримання точних металевих копій з рельєфних предметів електроосадженням металів (рис. 8.37б).

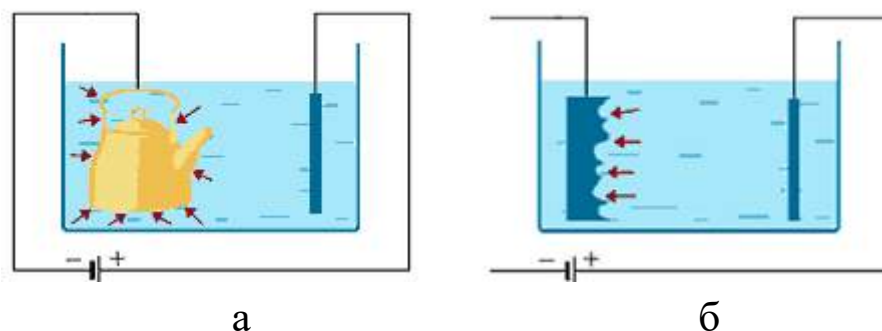


Рис. 8.37. Спрощена схема: а – гальваностегії; б – гальванопластики

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 гарний зовнішній вигляд.

8.5.3. Закони Фарадея

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

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

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

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

$$E = \frac{A}{n}.$$

Для того, щоб врахувати 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 електрики теоретично 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

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t \cdot \eta}{96500},$$

де η – ККД використання електроенергії (вихід за струмом), наприклад ВС = 85 %, тоді $\eta = 0,85$.

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

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}.$$

Завдання для самоконтролю

1. Що називається електродним потенціалом? Які чинники обумовлюють величину електродного потенціалу металу?
2. Від яких факторів встановлює залежність електродного потенціалу формула Нернста? Розрахуйте потенціал магнієвого електроду, який занурений в 0,1 М розчин солі $MgCl_2$.
3. Чи можливо скласти ланцюг гальванічного елемента з одного металу?
4. Складіть схему гальванічного елемента, електродами якого є метали Cd і Al. Розрахуйте величину ЕРС, якщо

концентрації іонів металів дорівнюють, моль/л:
 $C_{\text{Cd}^{2+}} = 0,03$; $C_{\text{Al}^{3+}} = 0,01$.

5. Вкажіть основні відмінності в принципах роботи первинних, вторинних і паливних елементів.

6. Назвіть основні типи і принцип роботи резервних елементів.

7. Вкажіть основні відмінності в принципах роботи первинних, вторинних і паливних елементів.

8. Складіть схему та запишіть окисно-відновні процеси, що лежать в основі роботи свинцевого акумулятора.

9. Вкажіть основні вимоги до сучасних акумуляторів.

10. Назвіть основні типи лужних акумуляторів.

11. Які типи корозійних процесів відомі? Надайте класифікацію корозійних процесів за типом корозійних поразок.

12. Наведіть приклади протікання хімічної і електрохімічної корозії.

13. Надайте характеристику механізму виникнення електрохімічної корозії в кислих та нейтральних середовищах.

14. В чому полягає принцип дії анодного захисту металів?

15. Поясніть катодний захист металів і наведіть приклади його практичного використання.

16. Наведіть класифікацію інгібіторів корозії металів. Приведіть приклади інгібіторів, які використовуються в промисловості.

17. Які процеси складають основу електролізу?

18. Які метали можливо отримати за допомогою електролізу водних розчинів їх солей?

19. Вкажіть послідовність катодного виділення металів з розчину, який вміщує суміш іонів: Mn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} .

20. Чи можливо отримати O_2 та H_2 при електролізі води? Наведіть формули трьох речовин, при електролізі водних розчинів яких відбувається розкладання води.

21. Які процеси відбуваються на катоді та аноді під час електролізу: а) розчину NaCl ; б) розплав NaCl ?

22. Розрахуйте масу срібла, яка виділяється на катоді за пропускання струму силою 350 мА через розчин аргентум нітрату протягом 4 годин за $\text{ККД} = 86\%$.

Розділ 9

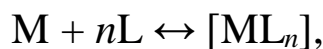
КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

9.1 Основні положення координаційної теорії

Комплексні сполуки – це складні сполуки, які містять комплексний іон, що складається з комплексоутворювача та координованих навколо нього лігандів і який здатний самостійно існувати у розчині.

Природу хімічних зв'язків у комплексах, їх будову та принципи утворення пояснює координаційна теорія, основи якої були викладені А. Вернером у 1893 р.

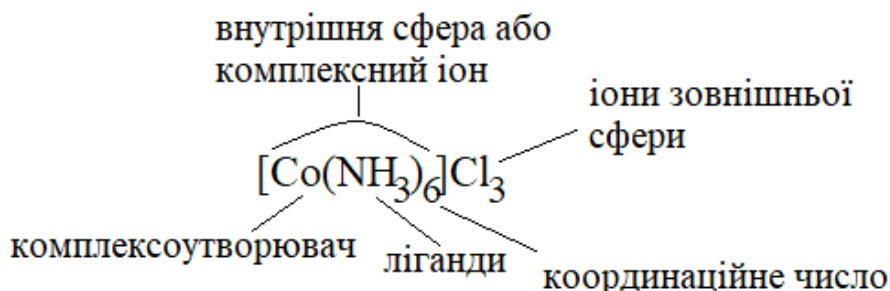
Утворення комплексного іона або нейтрального комплексу можна уявити собі у вигляді оборотної реакції загального типу



де M – комплексоутворювач.

Комплексоутворювач (центральний атом) – це нейтральний атом, позитивно або негативно заряджений умовний іон, що координує навколо себе інші атоми, іони або молекули – *ліганди* L . Центральний атом може бути атомом металу або неметалу.

Центральний атом та ліганди складають *внутрішню сферу* комплексу або *комплексний іон*, який обмежують квадратними дужками. Наприклад, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[HgI_4]^{2-}$. За межею комплексного іона розміщені іони зовнішньої сфери, яку утворюють катіони та аніони. Існують комплексні сполуки, які не мають іонів зовнішньої сфери. Заряд їх комплексного іона дорівнює нулю, наприклад, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Будову комплексної сполуки можна зобразити схемою



Необхідною умовою комплексоутворювача є наявність вільних атомних орбіталей. Найбільш типовими комплексоутворювачами є d - і f -елементи та їх катіони. Атоми та катіони цих елементів мають малий атомний радіус та великий заряд ядра, тому вони є ефективними поляризаторами координованих іонів та молекул. Найчастіше комплексоутворювачем служить атом елемента в позитивному ступені окиснення: $\text{Cu}^{+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ тощо. Катіони s - і p -елементів також здатні бути комплексоутворювачами. Це катіони металів $\text{Be}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Pb}^{2+}$ та атоми неметалів B, N, P, Si у певному ступені окиснення.

Атом-комплексоутворювач може бути електронейтральним, наприклад, карбонільні комплекси Ніколу та Феруму $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ і $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ містять атоми Ніколу(0) та Феруму(0).

Атоми елементів в негативному ступені окиснення відіграють роль комплексоутворювачів порівняно рідко, наприклад, атом Нітрогену(III) у катіоні амонію $[\text{NH}_4]^+$. Аммоній-іон вважають комплексною сполукою умовно. Він є переходною частинкою між звичайними сполуками та комплексними.

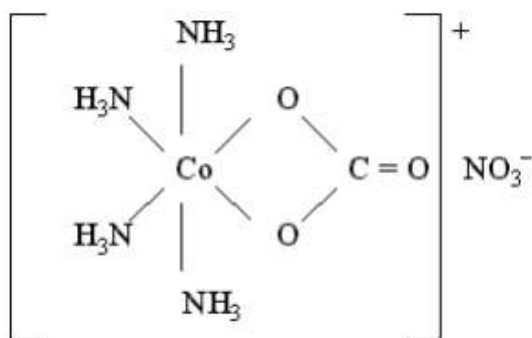
Лігандами є нейтральні молекули (неорганічного або органічного походження) або іони. Число лігандів перевищує число зв'язків, які може утворити центральний атом своїми неспареними електронами.

Координаційне число (КЧ) – це загальне число зв'язків комплексоутворювача з лігандами, незалежно від їх механізму: ковалентного за обмінним механізмом та ковалентного за донорно-акцепторним механізмом.

Дентатність лігандів – кількісна характеристика донорно-акцепторних властивостей лігандів, що визначається як число координаційних місць, які певний ліганд займає у внутрішній координаційній сфері комплексу. Необхідною умовою до лігандів є наявність хоча б одного атома з неподіленими електронними парами. Розрізняють моно-, бі- та полідентатні ліганди.

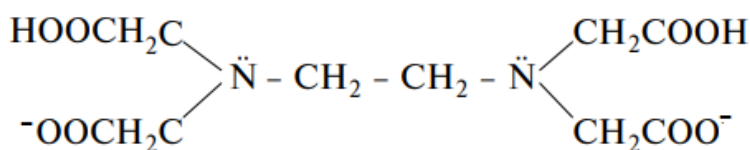
Монодентатні ліганди займають одно координаційне місце у внутрішній сфері комплексу, тому що утворюють один хімічний зв'язок з комплексоутворювачем. Наприклад, одноатомні іони S^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- ; складні іони OH^- , CN^- , NO_2^- , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , NO_3^- ; нейтральні молекули H_2O , NH_3 , C_6H_6 . Координаційні числа комплексоутворювачів, зв'язаних з монодентатними лігандами, дорівнює кількості лігандів.

Бідентатні ліганди утворюють з центральним атомом два хімічних зв'язки. Прикладами бідентатних лігандів є аніони CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$. Сульфат-іон виявляє властивості моно- і бідентатного ліганда. Нейтральні молекули також можуть бути бідентатними лігандами, якщо вони мають два донорних атоми: гідразин, NH_2-NH_2 , етилендіамін $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ (En). Прикладом комплексу, у якому ліганди мають різні дентатності, може бути $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$. Бідентатний карбонат-іон утворює два зв'язки з $Co(III)$, а кожна молекула аміаку – один зв'язок



КЧ комплексоутворювача при наявності бідентатних лігандів дорівнює подвоєній кількості лігандів. Наприклад, КЧ Кобальту у комплексі $Na_3[Co(C_2O_4)_3]$ дорівнює 6.

Полідентатні ліганди можуть утворювати більше двох зв'язків. Наприклад ЕДТА – чотиризарядний аніон етилендіамінтетраацетатної кислоти, який містить 6 донорних атомів: 4 атоми Оксигену та два атоми Нітрогену



КЧ комплексоутворювача збільшується з ростом його заряду. Згідно з емпіричним правилом Вернера координаційне

число центрального атома часто в два рази більше ступеня окиснення. Характерні координаційні числа при ступенях окиснення комплексоутворювача:

+1 (Cu^+ , Ag^+ , Au^+) – 2;

+2 (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+}) – 4;

+2, +3 ($\text{Fe}^{2+, 3+}$, Cr^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) – 6;

+4 (Sn^{4+} , Pb^{4+}) – 6.

У випадку ступеня окиснення +4 $\text{КЧ}_{\text{max}} = 8$.

КЧ атома залежить від співвідношення радіусів комплексоутворювача та лігандів. Наприклад, катіон Al^{3+} утворює комплексні іони $[\text{AlF}_6]^{3-}$, однак при збільшенні радіуса аніона-ліганда КЧ зменшується $[\text{AlCl}_4]^-$. Аналогічно при збільшенні іонного радіуса катіона-комплексоутворювача він може координувати більшу кількість лігандів. Для порівняння: комплекси $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ та $\text{Na}[\text{BF}_4]$.

Заряд комплексного іона дорівнює алгебраїчній сумі зарядів комплексоутворювача та всіх лігандів. Наприклад, заряд іона $[\text{Cr}^{3+}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^x$ складається із зарядів іонів Cr^{3+} і Cl^- (нейтральні молекули H_2O на заряд не впливають) і дорівнює: $x = (+3) + (-1) = +2$. Заряд іона $[\text{Pt}^{4+}(\text{NO}_2)_5\text{NH}_3]^x$ складається із зарядів іона Pt^{4+} і п'яти іонів NO_2^- і дорівнює: $x = (+4) + 5(-1) = -1$.

Іони, що нейтралізують заряд внутрішньої сфери, але не зв'язані з комплексоутворювачем ковалентно, утворюють *зовнішню сферу* комплексної сполуки. Зображуючи формулу комплексної сполуки, зовнішньосферні іони розташовують за квадратними дужками. Наприклад, у сполуках $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ і $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ зовнішньосферними іонами є відповідно OH^- і K^+ . В нейтральних комплексах ($[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$ і $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$) зовнішня сфера відсутня.

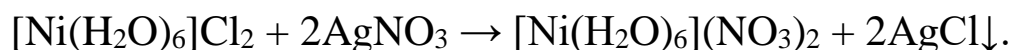
Можливі випадки, коли комплексна сполука складається із двох і більше внутрішніх сфер, що виконують функції катіонної та аніонної частини сполуки. Тут кожна із внутрішніх сфер є зовнішньою стосовно іншої. Наприклад, у сполуках $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ і $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ формально функції зовнішньосферних іонів можуть виконувати: комплексні катіони $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, комплексні аніони $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Заряд комплексоутворювача можна розрахувати, якщо відомий заряд внутрішньої сфери. Наприклад, у сполуці $K_3[Fe^x(CN)_6]$ в зовнішній сфері перебувають три позитивно заряджених іони Калію. Отже, заряд внутрішньої сфери дорівнює (-3) . Невідомий заряд іона-комплексоутворювача (x) визначають із рівняння $x + 6(-1) = -3$, звідки $x = +3$.

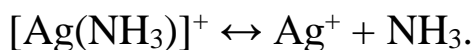
Відмінні риси комплексів від подібних сполук полягають у тому, що комплексні сполуки при розчиненні у воді повністю не дисоціюють на іони, а утворюють комплексні іони. Комплексні сполуки незмінно існують як у кристалічному стані, так і в розчині. Подібними сполуками, які повністю дисоціюють у воді, є кристалогідрати ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), подвійні солі $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$, галуни – складні сполуки, що утворюються при спільній кристалізації ($K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$) і шеніти – подвійні сульфати, наприклад соль Мора $(NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$.

9.2 Поведінка комплексних сполук у розчинах

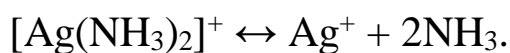
Розрізняють первинну та вторинну дисоціацію комплексних сполук. При первинній дисоціації комплексна сполука розпадається на комплексний іон та іони зовнішньої сфери. Дисоціація йде за типом сильного електроліту



При вторинній дисоціації відщеплюються ліганди. Така дисоціація йде за типом слабого електроліта, є оборотною і ступінчастою



Сумарно процес дисоціації виражають наступним чином



Кількісною характеристикою дисоціації є *константа нестійкості*. Ступінчастим константам нестійкості відповідають вирази

$$K_{\text{нест}1} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]},$$

$$K_{\text{нест}2} = \frac{[\text{Ag}]^+ \cdot [\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^]}.$$

Комплексний іон відщеплює перший ліганд легше ніж другий, тобто $K_{\text{нест}1} > K_{\text{нест}2}$. Серед причин закономірного збільшення значень ступінчастих констант нестійкості зі збільшенням числа лігандів, насамперед, виділяють зростання просторових труднощів у розміщенні навколо комплексоутворювача все більшого числа лігандів і електростатичне відштовхування однойменно заряджених лігандів.

Процес дисоціації також виражають загальною константою нестійкості

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}]^+ \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

Загальна константа нестійкості комплексного іона дорівнює добутку ступінчастих констант

$$K_{\text{нест}} = K_{\text{нест}1} \cdot K_{\text{нест}2}.$$

Ще однією кількісною характеристикою комплексоутворення є константа стійкості $K_{\text{ст}}$, її величина обернена константі нестійкості

$$K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}.$$

Величина $K_{\text{нест}}$ комплексного іона залежить від його природи, температури і не залежить від концентрації розчину. Чим менше $K_{\text{нест}}$, тобто чим вище $K_{\text{ст}}$, тим міцніший комплексний іон. Можна навести відносну класифікацію стійкості комплексних іонів за величиною $K_{\text{нест}}$:

$K_{\text{нест}} < 10^{-5}$ – стійкі комплексні іони;

$10^{-5} < K_{\text{нест}} < 10^{-1}$ – проміжна стійкість;

$K_{\text{нест}} > 10^{-1}$ – подвійні солі.

У подвійних солях дисоціація комплексного іона перебігає повністю.

Користуючись величинами $K_{\text{нест}}$ комплексів можна передбачити напрямок перебігу реакцій у розчинах комплексних сполук. Рівновага комплексоутворення завжди зміщена в бік утворення найбільш стійкого комплексу. Наприклад, для перетворення



рівновага буде зміщена праворуч, тому що виконується умова

$$K_{\text{нест Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]} = 10^{-13} > K_{\text{нест Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]} = 10^{-21}.$$

Характеризуючи коплексоутворення, використовують поняття інертності і лабільності. *Інертність і лабільність* комплексного іона – це кінетичні характеристики, які залежать від швидкості заміщення його лігандів. В інертних комплексах заміщення лігандів іншими лігандами відбувається дуже повільно, в лабільних – дуже швидко. Стійкі комплекси можуть бути як інертними, так і лабільними, а нестійкі – майже завжди лабільні.

9.3 Класифікації та номенклатура комплексних сполук

9.3.1. Класифікації комплексних сполук

Класифікація комплексних сполук залежно від заряду комплексного іона. За цим критерієм комплексні сполуки поділяють на:

- катіонні $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, якщо заряд внутрішньої сфери комплексу позитивний $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$;
- аніонні $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, якщо заряд внутрішньої сфери комплексу негативний $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;
- нейтральні комплекси $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, які не мають іонів зовнішньої сфери і заряд її комплексного іона дорівнює нулю.

Класифікація комплексних сполук залежно від кислотності середовища їх водних розчинів:

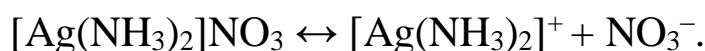
- комплексні кислоти дисоціюють з утворенням іонів Гідрогену, їх розчини мають кисле середовище



- комплексні основи у розчині відщеплюють гідроксид-іони, їх розчини мають лужне середовище



- комплексні солі дисоціюють з утворенням катіонів та аніонів, причому одна з частинок є комплексним іоном



Нейтральні комплекси є неелектролітами, вони практично не дисоціюють у розчині.

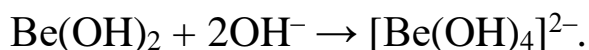
Класифікація комплексних сполук за природою лігандів:

- аквакомплекси – комплексні сполуки, у яких лігандами служать молекули води. Всі катіони *d*-елементів утворюють стійкі аквакомплекси. У водних розчинах існують у вигляді акваіонів, наприклад, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ і $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. При кристалізації таких солей з водних розчинів вода залишається зв'язаною з комплексоутворювачем: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ і $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

- гідроксокомплекси – комплексні сполуки, що містять у якості лігандів гідроксид-іони OH^- . Гідроксокомплекси утворюються з аквакомплексів в реакціях протолізу:



або при розчиненні амфотерних гідроксидів у водних розчинах гідроксидів лужних металів



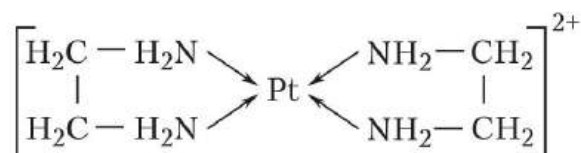
- амінокомплекси (аміакати) – комплексні сполуки, лігандами яких є молекули аміаку NH_3 або амінів: метиламіну CH_3NH_2 , етиламіну $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, етилендіаміну $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$.

Аміакати та амінати є сильними основами, наприклад, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, $[\text{Co}(\text{En})_3](\text{OH})_3$.

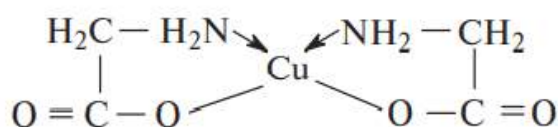
- ацидокомплекси містять ліганди, які є кислотними залишками. Ця група поділяється на комплекси з безоксигеновими лігандами ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) і комплекси з оксигенвмісними лігандами ($\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$).

- полігалогеніди містять в якості лігандів нейтральні молекули галогенів. Комплексоутворювачем є негативно заряджений іон галогену, наприклад, $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)^0]$ або KI_3 .

- циклічні або хелатні (клевшеподібні) комплекси містять бі- та поліліганди, які утворюють з центральним атомом декілька зв'язків, наприклад,



- як різновид хелатних комплексів виділяють внутрішньокмплесні сполуки, в яких центральний атом зв'язаний з лігандами ковалентними зв'язками за двома механізмами – обмінним і донорно-акцепторним, наприклад, комплекс аміноацетатної кислоти з Купрумом



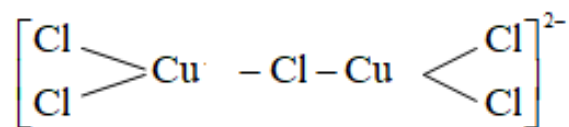
- карбоніли містять як ліганди молекули CO , наприклад, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.

Класифікація комплексних сполук за кількістю центральних атомів:

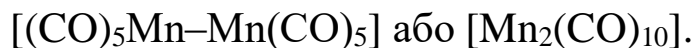
- одноядерні комплексні сполуки включають один центральний атом.

- багатоядерні комплексні сполуки містять два або більше комплексоутворювачів. Серед багатоядерних комплексів виділяють:

- комплекси з містковими лігандами, наприклад, містковий ліганд Cl^- між комплексоутворювачами Cu^{2+} і Cu^+



•• кластери, в яких центральні атоми зв'язані безпосередньо, наприклад,



•• ізополісполуки, в яких комплексоутворювачами є атоми одного елемента, а лігандами (у тому числі містковими) є атоми Оксигену, наприклад, калій дихромат є сіллю дихромової ізополікислоти $\text{K}_2[\text{O}_3\text{CrOCrO}_3]$.

•• гетерополісполуки, в яких комплексоутворювачі є атоми різних елементів, а ліганди – атоми O^{2-} , наприклад, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$.

9.3.2. Назва комплексних сполук за номенклатурою IUPAC

Назви лігандів.

Назви аніонних лігандів одержують кінцеву голосну -о, що супроводжує назву відповідного аніона (або кореня назви аніона):

CH_3COO^- – ацетато,

NO^- – нітрозо,

CN^- – ціано,

NO_2^- – нітро,

CO_3^{2-} – карбонато,

O_2^{2-} – пероксо,

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато,

OH^- – гідроксо,

Cl^- – хлоро,

SO_3^{2-} – сульфїто,

H^- – гїдрїдо,

SO_3S^{2-} – тїосульфато.

Іноді аніонні ліганди мають спеціальні назви, наприклад,

O^{2-} – оксо,

S^{2-} – тїо,

HS^- – меркапто.

Аніони вуглеводнів у якості лігандів називають так: CH_3^- – метил, C_5H_5^- – циклопентадієніл.

Назви нейтральних лігандів. Використовують номенклатурні назви речовин без змін (N_2 – діазот, N_2H_4 – гідразин, C_2H_4 – етилен та інші), крім речовин, які, виступаючи в ролі лігандів, одержують наступні спеціальні назви, наприклад,

H_2O – аква,

NO – нітрозил,

SO_2 – диоксосульфур,

NH_3 – амін,

CO – карбоніл,

PF_3 – трифторофосфор.

Громіздкі за написанням формули органічних лігандів замінюють повністю або частково літерними позначеннями, наприклад: піридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ – *py*, карбамід $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – *ur*.

Назви катіонних лігандів. Застосовують наступні назви: H^+ – гідрогено, NO^+ – нітрозилій, NO_2^+ – нітрилій, N_2H_5^+ – гідразиній.

Порядок перерахування лігандів. При складанні формули комплексу ліворуч ставлять символ комплексоутворювача, а потім перераховують ліганди в порядку зменшення їх зарядів від позитивних значень до негативних: $[\text{M}(\text{L}_1)^+(\text{L}_2)^0(\text{L}_3)^-]$.

При рівності зарядів лігандів користуються практичним рядом елементів. Наприклад, H_2O записують лівіше NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ – лівіше CO .

Більш прості ліганди у формулах вказують лівіше більш складних; так, N_2 пишуть лівіше NH_3 , NH_3 – лівіше N_2H_4 .

Число лігандів вказують числовими префіксами: *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-*, *гекса-*, *гепта-*, *окта-*, *нона-*, *дека-*. Якщо назва ліганда вже містить числову приставку використовують приставки, що множать: *біс-*, *трис-*, *тетракіс-*, *пентакіс-* та ін. Наприклад: $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$ – тетракіс(етилендіамін).

Назви нейтральних комплексів. Назви комплексів без зовнішньої сфери складаються з одного слова. Спочатку вказується число й назви лігандів, потім назва комплексоутворювача в називному відмінку, наприклад: $[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$ – гексахлородиалюміній; $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ – октакарбонілдікобальт; $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ – біс(циклопентадієніл)ферум; $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ – 14-

хлорогексамолібден; $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонілнікол;
 $[\text{Zn}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ – дихлоробіс(піридин)цинк.

Назви сполук, що включають комплексний катіон складаються із числа й назви лігандів і назви комплексоутворювача (для багатоядерних комплексів – із вказівкою їхнього числа), потім вказується назва аніона. Ступінь окиснення комплексоутворювача вказують римськими цифрами в дужках після назви катіона, наприклад,

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ – діамінаргентум(I) нітрат;

$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_9(\text{OH})_2]\text{Cl}_4$ – дигідроксоноааміндихром(III) хлорид;

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ – гексаакваманган(II) сульфат;

$[\text{Pt}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$ – біс(етилендіамін)платина(II) нітрат.

Назви сполук, що включають комплексний аніон складаються із назви катіона зовнішньої сфери, потім із числа й назви лігандів, кореня назви елемента – комплексоутворювача, суфікса -ат і вказівки ступеня окиснення комплексоутворювача, наприклад,

$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – калій тетраїодомеркурат(II);

$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – гідроген гексагідроксостибат(V);

$\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ – натрій диціаноаргентат(I);

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ – амоній гексахлороплатинат(IV);

$\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ – калій гексафтороалюмінат(III).

Для ряду елементів – комплексоутворювачів використовують корінь їх латинських назв:

Ag – аргент-,

Au – аур-,

Cu – купр-,

Fe – фер-,

Hg – меркур-,

Mn – манган-,

Ni – нікол-,

Pb – плюмб-,

Sb – стиб-,

Sn – стан-.

Деякі комплексні сполуки мають спеціальні назви, наприклад,

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – жовта кров'яна сіль,

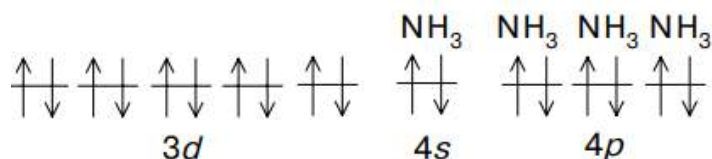
Геометрична будова комплексних іонів

КЧ комплексо- утворювача	Тип гібридизації АО комплексо- утворювача	Геометрична будова комплексного іона		Приклади комплексних іонів
2	sp	лінійна	—	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
3	sp^2	трикут- ник		$[\text{HgI}_3]^-$
		піраміда		$[\text{SnCl}_3]^-$
4	sp^3	тетраедр		$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{HgI}_4]^-$
4	dsp^2	квадрат		$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{PdCl}_4]^{2-}$
6	d^2sp^3	октаедр		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^0$
6	sp^3d^2			$[\text{FeF}_6]^-$ $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$

Утворюється комплексний іон лінійний за структурою, діамагнітний за магнітними властивостями (має тільки спарені електрони), зовнішньоорбітальний, так як у його утворенні приймали участь sp -гібридизовані орбіталі зовнішнього енергетичного рівня.

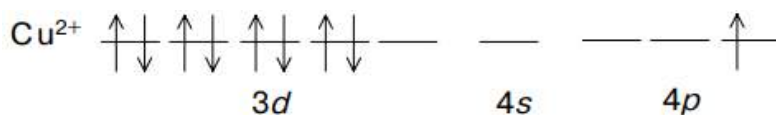
Утворення тетраедричного комплексного іона на прикладі $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Конфігурація валентних електронів катіона Zn^{2+} $3d^{10}4s^04p^0$. Оскільки $\text{КЧ}_{\text{Zn}^{2+}} = 4$, у процес комплексоутворення

вступають sp^3 -гібризовані орбіталі з утворенням тетраедричного комплексу

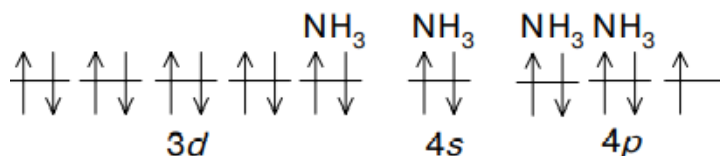


Комплексний іон $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ також діамагнітний і зовнішньоорбітальний.

Утворення квадратного комплексного іона на прикладі $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Конфігурація валентних електронів катіона Cu^{2+} $3d^9 4s^0$, тому іон Купруму(II) утворює комплекс у збудженому стані, коли неспарений електрон переходить з $3d$ - на $4p$ -підрівень



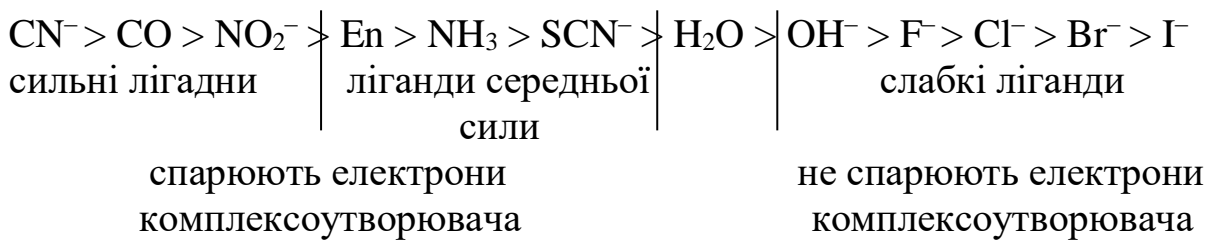
Реалізується dsp^2 -гібридизація з утворенням комплексного іона



Характеристики комплексного катіона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

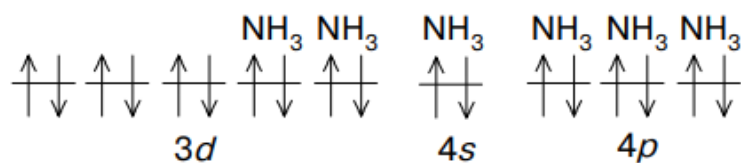
- парамагнітні властивості виражені слабо, так як комплекс містить лише один неспарений електрон;
- комплекс внутрішньоорбітальний, оскільки в гібридизації прийняли участь орбіталі зовнішнього і внутрішнього енергетичних рівнів.

За реалізацією донорно-акцепторного механізму ковалентного зв'язку відбувається не просто передача електронної пари ліганда центральному атому, а взаємодія електронів ліганда та орбіталей комплексоутворювача. Характер цієї взаємодії залежить від здатності ліганду впливати на розподіл електронів центрального атому на валентних орбіталях, що визначається їх становищем у *спектрохімічному ряді*:



Утворення октаедричних комплексних іонів. Враховуючи спектрохімічний ряд лігандів, розглянемо утворення комплексних іонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ і $[\text{CoF}_6]^{3-}$. У склад комплексів входить комплексоутворювач Co^{3+} з електронною конфігурацією валентних електронів $3d^6 4s^0 4p^0$.

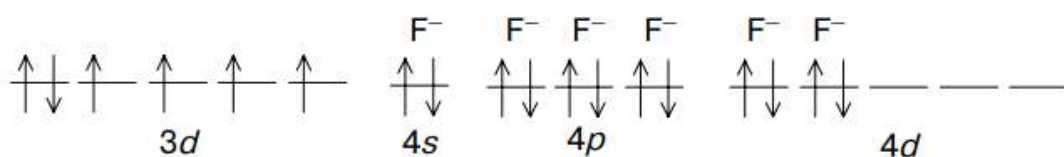
• Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Молекула аміаку є лігандом середньої сили, який у даному випадку спарює валентні електрони кобальту, тому шість його електронів розміщуються на трьох $3d$ -орбіталях. При розміщенні на $d^2 sp^3$ -гібридизованих орбіталях неподілених електронних пар шесті молекул аміаку утворюється комплексний іон $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



Характеристики комплексного катіона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:

- октаедрична структура комплексу;
- діамагнітні властивості при відсутності неспарених електронів;
- внутрішньоорбітальний (низькоспіновий) комплекс, так як в його утворенні приймалі участь d -орбіталі передзовнішнього енергетичного рівня центрального атома.

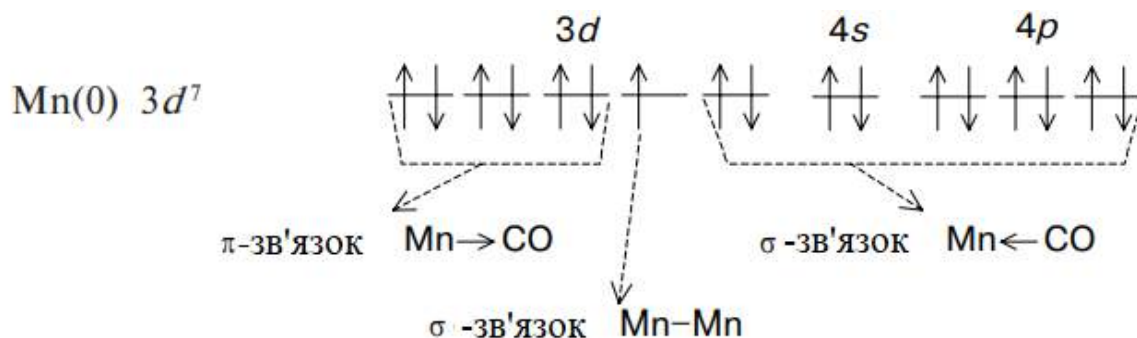
• Комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Під дією фторид-іону – ліганда слабого поля електрони комплексоутворювача не спарюються. Тому в процес комплексоутворення вступають $sp^3 d^2$ -гібридизовані орбіталі кобальту з утворенням комплексного іона $[\text{CoF}_6]^{3-}$



Характеристики комплексного аніона $[\text{CoF}_6]^{3-}$:

- октаедрична структура комплексу;
- парамагнітні властивості при наявності неспарених електронів;
- зовнішньоорбітальний (високоспіновий) комплекс, так як в його утворенні приймалі участь sp^3d^2 -орбіталі зовнішнього енергетичного рівня центрального атома.

Карбонільні комплекси. Ліганд, атом якого має неподілені пари електронів та одночасно вільні орбіталі, виступає у ролі донора і акцептора електронних пар. Такі властивості виявляє молекула карбон(II) оксиду у карбонілах металів. Хімічний зв'язок у карбонілах металів включає σ - і π -зв'язки. Розглянемо їх утворення на прикладі комплексу декакарбонілдимангану $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. Конфігурація валентних електронів Мангану $3d^54s^2$. Під дією CO – лігандів сильного поля $3d$ -електрони комплексоутворювача спарюються, а його $4s$ -електрони переходять на $3d$ -орбіталь з утворенням електронної конфігурації $3d^7$.



Атом $\text{Mn}(0)$ за рахунок п'яти вільних dsp^3 -гібридизованих орбіталей приєднує 5 молекул CO з утворенням радикала $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$. Молекула CO, завдяки неподіленій електронній парі атома C, виявляє σ -донорні властивості ($\text{Mn} \leftarrow \text{CO}$), а за рахунок $\pi^{\text{розп}}$ -орбіталей – акцепторні властивості ($\text{Mn} \rightarrow \text{CO}$), що збільшує стійкість зв'язку $\text{Mn}-\text{CO}$.

Неспарені електрони атома Мангану утворюють зв'язок $\text{Mn}-\text{Mn}$, тобто два радикали $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$ об'єднуються у молекулу $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$.

Метод валентних зв'язків пояснює геометричну структуру комплексів, значення координаційних чисел, магнітні властивості, механізм утворення карбонілів металів. Однак цей

метод не надає інформації щодо оптичних властивостей комплексних сполук, їх спектрів поглинання та забарвлення.

9.4.2. Теорія кристалічного поля

Основні положення теорії кристалічного поля:

1. *Іонний тип зв'язку між комплексоутворювачем та лігандами, який виникає внаслідок електростатичної взаємодії різноіменно заряджених частинок.*

2. *Розташування лігандів навколо комплексоутворювача у вершинах правильних багатогранників у вигляді точкових зарядів. Реальний об'єм ліганда теорією до уваги не приймається.*

3. *Утворення електростатичного поля – кристалічного поля лігандів, внаслідок чого змінюється енергія атомних орбіталей комплексоутворювача.*

4. *Розщеплення (змінення) енергетичних рівнів комплексоутворювача й насамперед d -підрівнів. Характер розщеплення та енергія нових енергетичних рівнів залежать від симетрії розташування лігандів (октаедричне, тетраедричне або інше кристалічне поле). Коли в якості лігандів координуються молекули H_2O , NH_3 , CO та інші, їх розглядають як диполі, що орієнтовані негативним зарядом до комплексоутворювача.*

Одноядерні октаедричні комплекси d -елементів. У вільному атомі або йоні всі п'ять d -орбіталей одного рівня вироджені (мають однакову енергію). В октаедричному комплексі енергія d_{z^2} - і $d_{x^2-y^2}$ -орбіталей (їх позначають d_γ або e_g) зростає, бо електрони на них зазнають електростатичного відштовхування від негативного поля лігандів, розміщених також на осях координат біля комплексоутворювача. Інші три атомні орбіталі (d_{xy} , d_{xz} і d_{yz}), що розташовані між осями координат і між лігандами, перебувають на більш значній відстані від них. Взаємодія таких d -атомних орбіталей з лігандами мінімальна, а отже – енергія d_{xy} , d_{xz} і d_{yz} -орбіталей знижується в порівнянні з вихідною (рис. 9.1).

Таким чином, п'ятикратно вироджені d -орбіталі комплексоутворювача, потрапляючи в октаедричне поле лігандів, піддаються розщепленню на дві групи нових орбіталей:

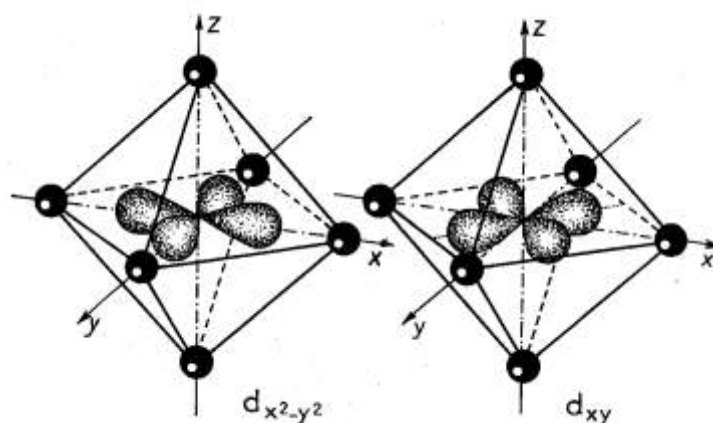


Рис. 9.1. Орієнтація $d_{x^2-y^2}$ - і d_{xy} -орбіталей центрального атома в октаедричному полі лігандів

тричі вироджені орбіталі з більш низькою енергією d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} і двічі вироджені орбіталі з більш високою енергією d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$. Ці нові групи d -орбіталей з більш низькою й більш високою енергією позначають d_ε (або t_{2g}) і d_γ (або e_g). Різниця енергій двох нових підрівнів d_ε і d_γ одержала назву параметра розщеплення Δ_0 (рис. 9.2):

$$\Delta_0 = E_2 - E_1. \quad (9.1)$$

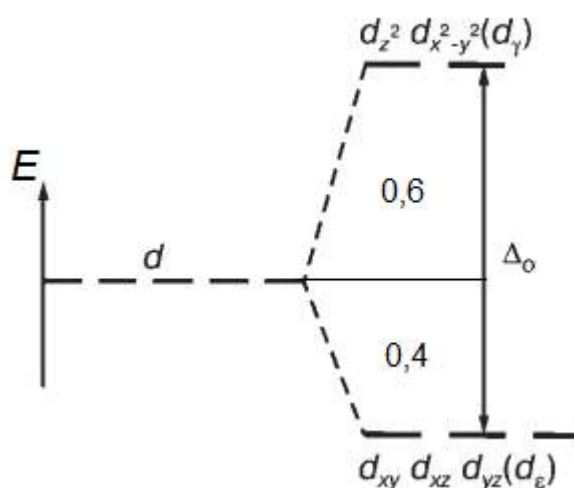


Рис. 9.2. Розщеплення енергії d -орбіталей центрального атома у полі лігандів октаедричного поля

Розміщення кожного електрона із шести максимально можливих на d_ε -орбіталі викликає зменшення (виграш) енергії на $0,4\Delta_0$. Навпаки, розміщення кожного електрона із чотирьох можливих на d_γ -орбіталі викликає збільшення (витрату) енергії

на $0,6\Delta_0$. Якщо заселити електронами d_{ε} - і d_{γ} -орбітали повністю, то ніякого виграшу або витрати енергії не буде.

Чинники, що впливають на величину Δ_0 :

- *Природа комплексоутворювача, його ступінь окиснення.* У комплексних сполуках, що включають комплексоутворювачі одного періоду в однаковому ступені окиснення, з однаковими лігандами, параметр розщеплення приблизно однаковий. З ростом ступеня окиснення комплексоутворювача значення Δ_0 збільшується. Так, для аквакомплексів $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ і $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ значення параметра розщеплення становить 7800 і 10400 см^{-1} , а для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 13700 і 21000 см^{-1} відповідно. Збільшення Δ_0 зі зростанням заряду іона-комплексоутворювача пояснюється сильнішим притягненням лігандів до центрального атома, що спричиняє більше розщеплення енергії d -орбіталей.

- *Радіус атома-комплексоутворювача.* При збільшенні радіуса центрального атома Δ_0 теж росте. Катіони гексаамінкобальт(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамінродій(III) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамінірідій(III) $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ характеризуються параметрами розщеплення, рівними 22900, 34100 і 41000 см^{-1} .

- *Природа лігандів.* Специфіка кожного з лігандів визначається в тому, яке поле даний ліганд створює – сильне або слабке. За здатністю спричиняти розщеплення енергії d -орбіталей ліганди розміщують у спектрохімічний ряд. Чим сильніше поле лігандів, тим більше значення параметра розщеплення Δ_0 . У випадку лігандів сильного поля енергія розщеплення Δ_0 більша за енергію міжелектронного відштовхування, тому спочатку повністю заповнюються орбітали з меншою енергією, а потім – орбітали з більшою.

При наявності лігандів слабого поля енергія міжелектронного відштовхування більша, ніж енергія розщеплення, і п'ять d -орбіталей послідовно заповнюються спочатку одним, а потім другим електронном.

Порядок заповнення атомних орбіталей комплексоутворювача відбувається у відповідності із правилом Хунда і принципом Паулі. Для октаедричного поля лігандів його визначають таким чином:

- незалежно від величини Δ_0 перші три електрони займають квантові комірки d_{ε} -підрівня;

- якщо на d -орбіталях комплексоутворювача знаходиться 4–7 електронів, їх розподіл на d_{ε} - і d_{γ} -підрівнях залежить від сили лігандів.

- • у випадку лігандів слабого поля електрони спочатку по одному заселяють орбіталі d_{ε} - і d_{γ} -підрівнів, наприклад, при утворенні комплексного іона $[\text{CoF}_6]^{3-}$ розподіл електронів на d -орбіталях центрального атома такий, як у катіона Co^{3+} . Чотири неспарених електрони обумовлюють характеристики комплексу $[\text{CoF}_6]^{3-}$: високоспіновий і парамагнітний (рис. 9.3).

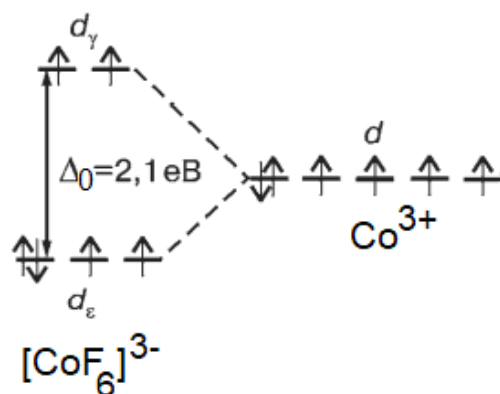


Рис. 9.3. Розподіл d -електронів катіона Co^{3+} у октаедричному комплексі $[\text{CoF}_6]^{3-}$

- • у випадку лігандів середньої сили (NH_3) та сильного поля енергія розщеплення більша, тому відсутні неспарені електрони, комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ низькоспіновий, діамагнітний (рис. 9.4).

У тетраедричному полі лігандів $(n-1)d$ -підрівень центрального атома із КЧ = 4 розщеплюється інакше, ніж в октаедричному полі. Сила поля чотирьох лігандів менша за силу октаедричного поля, тому параметр розщеплення тетраедричним полем Δ_t дорівнює $0,44\Delta_0$.

Розміщення підрівнів d_{ε} та d_{γ} зворотне до октаедричного. Тут найближчими до лігандів є d_{ε} орбіталі (рис. 9.5), які зазнають сильнішого відштовхування від лігандів і тому мають більшу енергію, ніж d_{γ} -орбіталі (рис. 9.6).

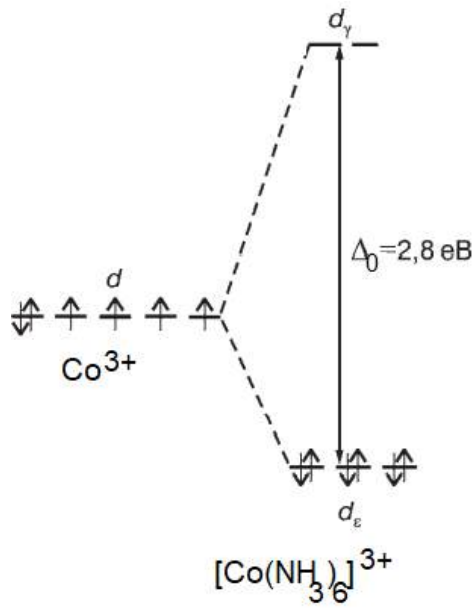


Рис. 9.4. Розподіл d -електронів катіона Co^{3+} у октаедричному комплексі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

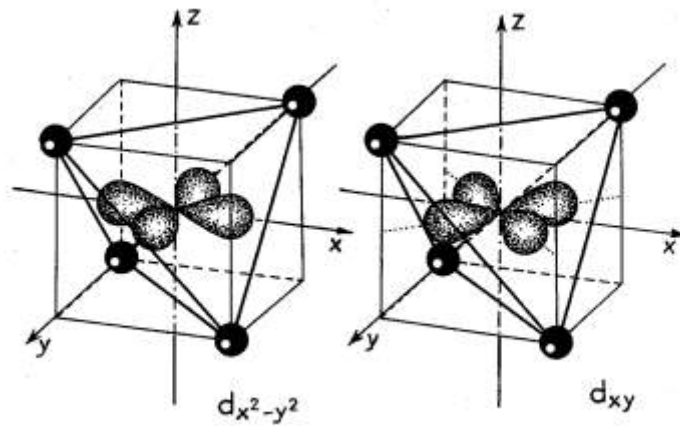


Рис. 9.5. Орієнтація $d_{x^2-y^2}$ - і d_{xy} -орбіталей центрального атома в тетраедричному полі лігандів

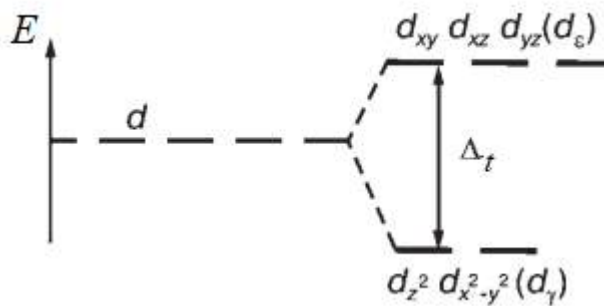


Рис. 9.6. Розщеплення енергії d -орбіталей центрального атома у полі лігандів тетраедричного поля

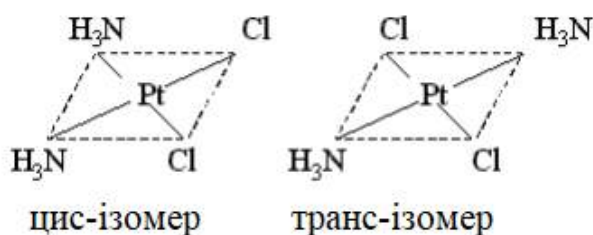
Теорія кристалічного поля пояснює магнітні, енергетичні і оптичні властивості комплексних іонів. Забарвлення комплексних сполук пояснюється величиною Δ_o , яка дорівнює $\Delta_o = h\nu$. При збудженні атома електрон поглинає квант енергії і переходить із d -орбіталі з меншою енергією на d -орбіталь з більшою. З'являється забарвлення комплексного іона. Якщо комплексоутворювач не має d -електронів або має стійку d^5 - чи d^{10} -електронну конфігурацію, то перехід електронів не відбувається, комплекси безбарвні. Чим легше здійснюються $d-d$ переходи, тим інтенсивніше забарвлення.

9.4.3. Ізомерія комплексних сполук

Ізомери – це сполуки, які мають однаковий якісний і кількісний склад, але різну будову, а тому різні фізичні та хімічні властивості. Для комплексних сполук розрізняють просторову ізомерію (геометричну та оптичну) і структурну ізомерію (сольватну, іонізаційну, координаційну).

Просторова ізомерія:

- *Геометрична ізомерія* викликана неоднаковим розміщенням лігандів у внутрішній сфері відносно один одного. Необхідною умовою геометричної ізомерії є наявність у внутрішній координаційній сфері не менш двох різних лігандів. Геометрична ізомерія проявляється переважно в комплексних сполуках, що мають будову октаедричну, площинного квадрата або квадратної піраміди. Комплекси, що мають квадратно-площинну будову, при наявності двох різних лігандів можуть мати два ізомери: цис- і транс-, наприклад, дихлородіамінплатина(II)



Комплексні сполуки з тетраедричною, трикутною та лінійною будовою геометричних ізомерів не мають, оскільки

місця розташування лігандів двох різних видів навколо центрального атома рівноцінні (рис. 9.7).

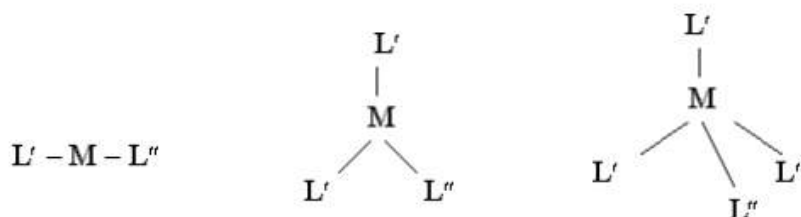


Рис. 9.7. Лінійна, трикутна і тетраедрична будова комплексних сполук

• *Оптична (дзеркальна) ізомерія* полягає в тому, що ізомери відносяться один до один як предмет та його дзеркальне відображення. Ніякими переміщеннями у просторі не можна добитися, щоб ізомери співпали між собою. Даний вид ізомерії відкрив А. Вернер у 1911 р. Оптична ізомерія характерна для комплексів з тетраедричною та октаедричною структурою (рис. 9.8).

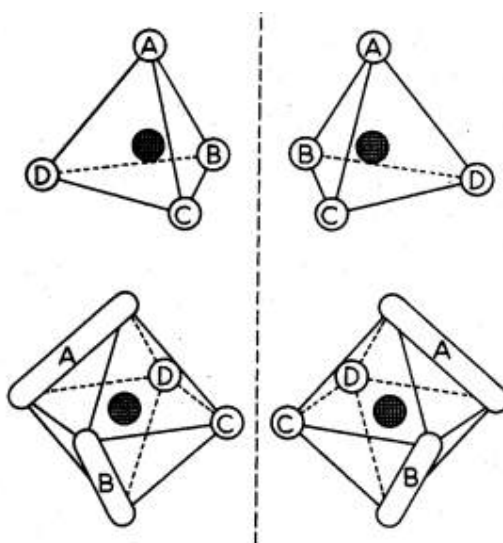


Рис. 9.8. Оптичні ізомери (енантіомери) тетраедричних та октаедричних комплексів

Структурна ізомерія:

• *Сольватна (гідратна) ізомерія* виникає внаслідок зміни розподілу молекул розчинника (води) між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексу. Типовий приклад – кристалогідрат хром(III) хлориду $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, що існує в трьох різних формах, які відрізняються кольором та електропровідністю:

ізомер $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ при розчиненні у воді утворює фіолетовий розчин;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ надає розчину блакитно-зелений колір;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ фарбує розчин у темно-зелений колір.

• *Іонізаційна ізомерія* пов'язана з різним розподілом заряджених лігандів між зовнішньою і внутрішньою сферами комплексної сполуки. Іонні ізомери по-різному дисоціюють у водному розчині. Так, дихлоротетраамінкобальт(III) нітрат $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ при розчиненні у воді дисоціює на іони



При додаванні до такого розчину AgNO_3 осад аргентум хлориду не утворюється.

Іонний ізомер нітратохлоротетраамінкобальт(III) хлорид $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$ при розчиненні у воді дисоціює інакше



Із цього розчину при додаванні AgNO_3 виділяється осад AgCl .

• *Координаційна ізомерія* зумовлена обміном лігандами двох комплексоутворювачів. Вона характерна для координаційних сполук, які містять комплексний катіон та комплексний аніон, наприклад, координаційними ізомерами є $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ і $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Завдання для самоконтролю

1. Для комплексних сполук $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ укажіть:

а) комплексоутворювач і ступінь його окиснення;

б) координаційне число комплексоутворювача;

в) ліганди;

г) внутрішню та зовнішню сфери;

д) до якого класу належить кожна комплексна сполука (за типом ліганда й за зарядом комплексного іона).

2. Визначите, чому дорівнює заряд комплексного іона, ступінь окиснення та КЧ комплексоутворювача в сполуках $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. Назвіть ці сполуки.

3. Напишіть рівняння дисоціації комплексних сполук у водних розчинах: $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$.

4. Чому дорівнює ступінь окиснення центральних атомів у наступних комплексних іонах: $[\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Напишіть вираз константи нестійкості цих іонів.

5. Константи нестійкості комплексних іонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ відповідно дорівнюють: $6,2 \cdot 10^{-36}$; $1,0 \cdot 10^{-27}$; $1,0 \cdot 10^{-44}$. Який з цих іонів є більш міцним? Напишіть вираз для констант нестійкості вказаних комплексних іонів та формули сполук, які включають ці іони. Дайте назви цим сполукам.

6. Дайте номенклатурні назви сполук: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}$; $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$; $\text{Na}_2[\text{CoCl}_2]$.

7. Запишіть формули кожної з перелічених сполук, користуючись дужками для відділення комплексного іона від інших іонів:

- а) гексаакванікол(II) перхлорат;
- б) трихлоротриамінплатина(IV) бромід;
- в) калій монохлоропентаціаноферат(III).

8. Скільки неспарених електронів в іонах Cr^{3+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} :

а) у сильному октаедричному полі лігандів; б) у дуже слабкому октаедричному полі?

9. Який тип гібридизації виявляється при утворенні комплексних іонів $[\text{FeF}_6]^{4-}$ і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$? Яка просторова будова цих іонів?

10. Як метод валентних зв'язків пояснює просторову будову і магнітні властивості наступних комплексних іонів: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{NiF}_6]^{4-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$?

ЛІТЕРАТУРА

1. Загальна та неорганічна хімія: теоретичні та лабораторно-практичні аспекти: навчальний посібник / В. М. Гуляєв, В. О. Маховський, А. Л. Коваленко, А. С. Анацький. – Кам'янське : ДДТУ, 2019. – 315 с.
2. Основи хімії: навчальний посібник / Е. Б. Хоботова, Л. М. Єгорова, Т. О. Ненастіна, В. В. Даценко. – Х.: ХНАДУ, 2014. – 248 с.
3. Слободяник М. С., Улько Н. В., Бойко К. М., Самойленко В. М. Загальна та неорганічна хімія – К.: Либідь, 2004. – 334 с.
4. Загальна хімія: Підручник/ Панасенко О. І., Голуб А. М., Андрійко О. О., Василега-Дерибас М. Д., Панасенко Т.В. та ін. – Запоріжжя, 2016. – 462 с.
5. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовских В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Ч. 1. – К.: Педагогічна преса, 2002. – 520 с.
6. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовских В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Ч. 2. – К.: Педагогічна преса, 2000. – 784 с.
7. Ісаєва Л. Є., Лев І. Ю. Хімія неметалів: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2012. – 79 с.
8. Левітін Є. Я., Бризицька А. М., Ключова Р. Г. Загальна та неорганічна хімія – Х.: Прапор, Видавництво НФАУ, 2000. – 464 с.
9. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія. Київ: Ірпінь, 1998. – 480 с.
10. Корчинський Г. А. Хімія – Вінниця: «Поділля-2000», 2002. – 525 с.
11. Кириченко В.І. Загальна хімія – К.: Вища шк., 2005. – 639 с.
12. Руденко Н. П. Комплексні сполуки: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2008. – 36 с.
13. Лабораторний практикум з хімії: навчальний посібник / Е. Б. Хоботова, В. В. Даценко, Л. М. Єгорова, Т. О. Ненастіна. – Х.: ХНАДУ, 2019. – 212 с.

14. Загальна та неорганічна хімія. Лабораторний практикум/ О. І. Сиза, О. М. Савченко – Чернігів: ЧДТУ, 2012. – 104 с.
15. Хоботова Е. Б., Нікітін В. І. Пакети тестів за окремими заліковими модулями дисципліни «Хімія / Навчальний посібник. – Харків: ХНАДУ, 2008. – 292 с.
16. Хоботова Е. Б. Тестові завдання з дисципліни «Хімія» / Навчально-методичний посібник. – Харків: ХНАДУ, 2008. – 169 с.
17. Збірник задач з хімії: навчальний посібник / Е. Б. Хоботова, В. В. Даценко, Л. М. Єгорова, Т. О. Ненастіна. – Х.: ХНАДУ, 2017. – 160 с.
18. Збірник задач та завдань з «Хімії *p*-елементів періодичної системи» Навчальний посібник О. В. Берзеніна, Л. О. Хмарська, О. В. Штеменко. – Дніпро: Вид-во ДВНЗ УДХТУ, 2018. – 176 с.
19. Концентрації розчинів: навчальний посібник із загальної хімії / Г. М. Розанцев, С. В. Радіо, О. Ю. Пойманова, Н. І. Гумерова. – Вінниця: ДонНУ, 2016. – 61 с.
20. Никифорова Н. А. Загальна хімія: алгоритми та приклади. В 3 частинах. Ч. 1: Навч. посібник. – Дніпро: НМетАУ, 2018. – 70 с.
21. Клімашевський Л. М., Грибанова Т. О., Герасименко Л. Г. Хімія. Задачі, вправи. Ч. І: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2006. – 52 с.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
Розділ 1. БУДОВА АТОМА.....	5
1.1 Моделі будови атома.....	5
1.2 Квантові числа.....	8
1.3 Порядок заповнення атомних орбіталей	10
Завдання для самоконтролю.....	13
Розділ 2. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА.....	15
2.1 Періодичний закон та таблиця Д. І. Менделєєва	15
2.2 Енергія іонізації та спорідненість до електрону.....	17
2.3 Електронегативність.....	19
Завдання для самоконтролю.....	21
Розділ 3. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК.....	22
3.1 Методи опису хімічного зв'язку	22
3.2 Іонний зв'язок	23
3.3 Ковалентний зв'язок	25
3.3.1. Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку.....	26
3.3.2. Валентність.....	27
3.3.3. Властивості ковалентного зв'язку.....	29
3.4 Метод молекулярних орбіталей.....	37
3.5 Металічний зв'язок.....	42
3.6 Міжмолекулярні взаємодії.....	43
3.7 Водневий зв'язок.....	44
Завдання для самоконтролю.....	46
Розділ 4. ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА ХІМІЧНА РІВНОВАГА.....	48
4.1 Швидкість хімічної реакції. Закон дії мас	48
4.2 Каталіз.....	53
4.3 Ланцюгові реакції	57
4.4 Хімічна рівновага.....	59
Завдання для самоконтролю.....	63
Розділ 5. ТЕОРІЯ РОЗЧИНІВ.....	66
5.1 Поняття про дисперсні системи та їхня класифікація	66
5.2 Способи вираження концентрацій розчинів.....	69
5.3 Розчинність і процес розчинення.....	72
5.3.1. Розчинність речовин.....	72

5.3.2.	Механізм утворення розчинів.....	75
5.4	Властивості розчинів електролітів.....	77
5.4.1.	Теорія електролітичної дисоціації.....	77
5.4.2.	Іонні рівняння реакцій.....	81
5.4.3.	Рівновага у розчинах слабких електролітів.....	82
5.4.4.	Кислоти, гідроксиди та солі як електроліти.....	84
5.4.5.	Дисоціація води. Іонний добуток води.....	88
5.4.6.	Рівновага у розчинах малорозчинних сполук. Добуток розчинності.....	90
	Завдання для самоконтролю.....	93
Розділ 6.	ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ.....	96
6.1	Поняття про гідроліз солей.....	96
6.2	Групи солей за гідролізом	97
6.3	Ступінь та константа гідролізу.....	99
6.4	Визначення середовища розчинів кислих солей.....	102
6.5	Зміщення рівноваги гідролізу.....	104
6.6	Особливі випадки гідролізу.....	105
6.6.1.	Сумісний гідроліз солей.....	105
6.6.2.	Гідроліз солей Bi, Sb, Ge, Sn та силікатів.....	106
6.6.3.	Гідроліз сполук з ковалентним зв'язком.....	107
	Завдання для самоконтролю.....	107
Розділ 7.	ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ.....	109
7.1	Поняття окиснення, відновлення, ступінь окиснення.....	109
7.2	Окисно-відновні властивості простих речовин та сполук елементів.....	111
7.3	Класифікація окисно-відновних реакцій.....	117
7.4	Фактори, що впливають на перебіг окисно-відновних реакцій.....	118
7.5	Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.....	119
7.5.1.	Метод електронного балансу.....	120
7.5.2.	Іонно-електронний метод.....	121
	Завдання для самоконтролю.....	123
Розділ 8.	ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ.....	124
8.1	Електрохімічні властивості металів.....	124
8.1.1.	Ряд напруг металів.....	124
8.1.2.	Формула Ненста.....	128
8.2	Гальванічні елементи.....	129
8.2.1.	Мідно-цинковий гальванічний елемент.....	129

8.2.2.	Концентраційні і термогальванічні елементи.....	131
8.3	Хімічні джерела струму.....	133
8.3.1.	Класифікація хімічних джерел струму.....	133
8.3.2.	Первинні елементи.....	134
8.3.3.	Акумулятори (вторинні елементи).....	139
8.3.4.	Паливні елементи.....	147
8.4	Корозія металів та методи захисту металів від корозії.....	149
8.4.1.	Класифікація корозійних процесів.....	149
8.4.2.	Хімічна корозія.....	152
8.4.3.	Електрохімічна корозія.....	157
8.4.4.	Чинники, що впливають на швидкість корозії металів.....	163
8.4.5.	Методи захисту металів від корозії.....	167
8.5	Електроліз.....	178
8.5.1.	Послідовність розрядки іонів на електродах.....	178
8.5.2.	Практичне застосування електролізу.....	181
8.5.3.	Закони Фарадея.....	184
	Завдання для самоконтролю.....	185
Розділ 9. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ.....		187
9.1	Основні положення координаційної теорії.....	187
9.2	Поведінка комплексних сполук у розчинах.....	191
9.3	Класифікації та номенклатура комплексних сполук.....	193
9.3.1.	Класифікації комплексних сполук.....	193
9.3.2.	Назва комплексних сполук за номенклатурою IUPAC	196
9.4	Хімічний зв'язок у комплексних сполуках.....	199
9.4.1.	Теорія валентних зв'язків.....	199
9.4.2.	Теорія кристалічного поля.....	204
9.4.3.	Ізомерія комплексних сполук.....	209
	Завдання для самоконтролю.....	211
	ЛІТЕРАТУРА.....	213