

Міністерство освіти і науки України

*Полтавський національний технічний університет
імені Юрія Кондратюка*

Кафедра хімії

**КУРС ЛЕКЦІЙ З ДИСЦИПЛІНИ «ХІМІЯ»
ДЛЯ СТУДЕНТІВ УСІХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ
І ФОРМ НАВЧАННЯ**

Частина 2



Полтава 2018

Рецензенти: доцент кафедри прикладної екології та природокористування, к. т. н. О.Е. Ілляш;
доцент кафедри хімії, к. ф.-мат. н. Н.Б. Сененко

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Полтавського національного технічного університету
імені Юрія Кондратюка*

*Протокол № 4
від 03.07.2018 р.*

**Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна, О.А. Об'єдкова,
О.Г. Дрючко**

Курс лекцій з дисципліни «Хімія» для студентів усіх спеціальностей і форм навчання. Частина 2. – Полтава : ПолтНТУ, 2018. – 56 с.

Навчально-методичне видання спрямовано на організацію самостійної роботи студентів у процесі підготовки до контрольних робіт та тестування.

Висвітлено основні питання розділів хімії: «Розчини», «Дисперсні системи», «Електрохімічні процеси». Звернено увагу на найбільш вагомі питання, а також наведено приклади розв'язку типових задач.

© Стороженко Д.О.
Бунякіна Н.В.
Об'єдкова О. А.
Дрючко О.Г., 2018

РОЗЧИНИ

Частина 1 РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

План

1. Загальна характеристика розчинів.
2. Способи вираження концентрації.
3. Загальні властивості розчинів неелектролітів.

1. Загальна характеристика розчинів

Розчин – стійка гомогенна система, що складається із двох або більше компонентів, відносні кількості яких можуть змінюватись у певних межах без порушення однорідності системи.

Розчини бувають: газоподібні (повітря), рідкі (морська вода), тверді (сплави).

Розчини складаються з розчинника, розчиненої речовини та продуктів їх взаємодії (сольвати, гідрати).

Розчинник – середовище, у якому розчинена речовина рівномірно розподілена по всьому об'єму у вигляді молекул чи іонів.

Процес розчинення – складний фізико-хімічний процес, що завжди супроводжується тепловим ефектом.

Процес розчинення складається з таких етапів:

- руйнування кристалічної ґратки розчиненої речовини – супроводжується затратаю енергії;
- утворення сольватів або гідратів – нестійких сполук, що складаються із частинок розчиненої речовини та молекул розчинника, цей процес супроводжується виділенням енергії;
- розподілення гідратів по всьому об'єму розчину – вимагає затрати енергії.

Тобто процес розчинення речовини супроводжується поглинанням чи виділенням тепла.

Розчинність речовини – це її здатність розчинятися у розчиннику.

Мірою розчинності є кількість речовини у грамах, яка розчиняється у 100 г розчинника.

Розчинність залежить від природи розчинника та розчиненої речовини, температури і тиску.

Із підвищенням температури розчинність рідин звичайно збільшується, а розчинність газів збільшується зі зниженням температури.

Розчинність газу в рідині залежить від тиску, під яким він знаходиться над рідиною (з підвищенням тиску розчинність збільшується).

Розчин, що знаходиться у рівновазі з розчиненою речовиною, називається *насиченим*. У ньому міститься гранична для цієї температури кількість розчиненої речовини.

Якщо розчин за цієї температури містить менше розчиненої речовини, ніж необхідно для насичення, то він називається *ненасиченим*.

Розчин, що містить розчиненої речовини більше, ніж необхідно для насичення, називається *перенасиченим*.

2. Способи вираження концентрації

Концентрація – вміст розчиненої речовини в одиниці маси чи об'єму розчину або розчинника.

Процентна концентрація (масова частка) – показує, яка маса розчиненої речовини міститься у 100 г розчину.

$$C\% = \frac{m_{p.p.}}{m_p} \cdot 100\%,$$

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

m_p – маса розчину, г.

Масу розчину можна визначити за формулою

$$m_p = \rho V = m_{p.p.} + m_{p-ка},$$

де V – об'єм розчину, $см^3$;

ρ – густина розчину, $г/см^3$;

$m_{p-ка}$ – маса розчинника, г.

Молярна концентрація – показує, скільки молей розчиненої речовини міститься у 1 л розчину, і визначається за формулою

$$C_M = \frac{m_{p.p.}}{M \cdot V} \text{ [моль/л]},$$

де M – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

V – об'єм розчину, л.

Нормальна (еквівалентна) концентрація – показує кількість моль-еквівалентів розчиненої речовини, що міститься в 1 л розчину

$$C_N = \frac{m_{p.p.}}{m_e \cdot V} \text{ [моль-екв/л]}.$$

Рівні об'єми розчинів однакової нормальності містять однакову кількість моль-еквівалентів розчиненої речовини. Тому за однакової нормальності об'єми розчинів реагуючих речовин однакові. Якщо ж нормальності розчинів неоднакові, то об'єми цих розчинів зворотно пропорційні їх нормальностям:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_1}} \quad \text{або} \quad V_1 \cdot C_{H_1} = V_2 \cdot C_{H_2}.$$

Timp – показує, скільки грамів розчиненої речовини міститься в 1 см³ розчину

$$T = \frac{m}{V} = \frac{C_H \cdot m_e}{1000} \quad [\text{г/см}^3].$$

Молярна концентрація – показує, скільки молей розчиненої речовини міститься у 1000 г розчинника

$$C_m = \frac{m_{p.p.} \cdot 1000}{M \cdot m_{p-ка}}.$$

3. Загальні властивості розчинів неелектролітів

Неелектролітами називають речовини, які нездатні проводити електричний струм ні у розчиненому, ні у розплавленому стані.

Властивості розчинів неелектролітів можна розділити на індивідуальні та загальні.

Індивідуальні властивості розчинів залежать від природи їх компонентів і визначають смак, колір, запах, густину.

Загальні властивості не залежать від природи розчинника та розчиненої речовини, а обумовлені її кількістю, тобто відношенням кількості молекул розчинника та розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину.

До них належать:

- осмотичний тиск;
- зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином;
- підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчинів.

Дифузія та осмос. Осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа. Дифузією називають явище самовільного розповсюдження частинок однієї речовини у середовищі іншої, що призводить до утворення однорідного розчину.

Причина дифузії – невпорядкований тепловий рух частинок. У випадку розчинів молекули розчиненої речовини з місць з більшою їх концентрацією поступово перерозподіляються в області з меншою їх концентрацією.

Явище самовільного переходу молекул розчинника через напівпроникну перегородку в розчин з більшою концентрацією називається осмосом.

Осмотичний тиск – це тиск, що обумовлює осмос і чисельно дорівнює тому протитиску, який необхідно прикласти до розчину, щоб припинити осмос.

Прилади, що використовуються для вимірювання осмотичного тиску, називають осмометрами. Розчини з однаковим осмотичним тиском називають ізотонічними.

При вимірюванні осмотичного тиску різних дуже розведених розчинів неелектролітів було встановлено, що його величина залежить від концентрації розчину та температури, але не залежить від природи розчинника та розчиненої речовини.

Закон Вант-Гоффа (1886 р.): осмотичний тиск розведеного розчину неелектроліту дорівнює тому тиску, який створювала б розчинена речовина, якби знаходилася у газоподібному стані при тій же температурі та займала б той же об'єм,

$$P_{\text{осм}} = \frac{m}{MV} RT = C_M RT,$$

де C_M – молярна концентрація;

$R = 8,3144$ Дж/(моль К) – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура, К.

Зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином. Перший закон Рауля. Рідина знаходиться у рівновазі зі своєю парою у тому випадку, коли кількість молекул, що відриваються від її поверхні, дорівнює кількості молекул, що повертаються у рідину, з газової фази.

Тиск пари, яка знаходиться у рівновазі з рідиною при постійній температурі, є величиною постійною для цієї рідини. Із підвищенням температури тиск пари збільшується.

У водному розчині частина поверхні зайнята гідратованими молекулами розчиненої речовини. Це призводить до того, що кількість молекул розчинника, що випаровуються в одиницю часу з поверхні розчину, відповідно зменшується. Тому рівновага між парою та рідиною у випадку розчину нелеткої речовини встановлюється при більш низькому тиску пари, ніж у випадку чистого розчинника. Тобто розчинена речовина знижує тиск пари розчинника.

Залежність тиску пари над розведеними розчинами неелектролітів від концентрації виражається першим законом Рауля: *зниження тиску насиченої пари над розчином неелектроліта порівняно з тиском насиченої пари над розчинником прямо пропорційне кількості молей розчиненої речовини та зворотно пропорційне кількості молей розчинника*

$$\Delta P = P_0 \frac{n}{N},$$

де $\Delta P = P_0 - P$ – зниження тиску пари розчинника над розчином;

P_0 – тиск насиченої пари над чистим розчинником;

P – тиск пари над розчином;

N – кількість молей розчинника;

n – кількість молей розчиненої речовини.

Розділ хімії, у якому вивчають умови замерзання розчинів, називають кріоскопією, а розділ хімії, у котрому вивчають умови кипіння розчинів, називають ебуліоскопією.

Індивідуальні речовини характеризуються чітко визначеними температурами переходів з одного агрегатного стану в інший. Інша ситуація з розчинами.

Наявність розчиненої речовини підвищує температуру кипіння та знижує температуру замерзання розчинника, і тим сильніше, чим вища концентрація розчину.

У більшості випадків із розчину кристалізується та випаровується тільки розчинник, унаслідок чого концентрація розчину в процесі його замерзання чи кипіння збільшується. Це зі свого боку веде до ще більшого підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання.

Розчин кристалізується і кипить не при визначеній температурі, а у деякому температурному інтервалі.

Температуру початку кипіння та початку кристалізації цього розчину при нормальному зовнішньому тискові називають його температурою кристалізації й температурою кипіння.

Різницю між температурами кипіння розчину (t_1) та чистого розчинника (t_2) називають підвищенням температури кипіння $\Delta t = t_1 - t_2$.

Різницю між температурами кристалізації чистого розчинника (t_2) і розчину (t_1) називають зниженням температури кристалізації $\Delta t = t_2 - t_1$.

Другий закон Рауля: *для дуже розведених розчинів неелектролітів зниження температури кристалізації та підвищення температури кипіння прямо пропорційні молярній концентрації розчину та не залежить від природи розчиненої речовини*

$$\Delta t_{\text{кип}} = k_{\text{еб}} \cdot C_{\text{м}},$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = k_{\text{кр}} \cdot C_{\text{м}},$$

де $k_{\text{еб}}$ – ебуліоскопічна константа розчинника;

$k_{\text{кр}}$ – кріоскопічна константа розчинника.

Ебуліоскопічна константа показує, на скільки градусів підвищується температура кипіння одномолярного розчину неелектроліту порівняно з температурою кипіння чистого розчинника.

Кріоскопічна константа показує, на скільки градусів знижується температура замерзання одномолярного розчину неелектроліту порівняно з температурою замерзання чистого розчинника.

Задача. При розчиненні 2,76 г гліцерину в 300 г води температура його замерзання знизилася на 0,279°C. Визначити молярну масу гліцерину.

$$\Delta t_{\text{зам}} = k_{\text{кр}} \cdot C_m;$$

$$C_m = \frac{m_{\text{р.р.}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ка}}}.$$

$m_{\text{р-ка}} = 300$ г – маса розчинника, г;

$m_{\text{р.р.}} = 2,76$ г – маса розчиненої речовини, г;

$k_{\text{кр}} = 1,86^\circ\text{C}$ – криоскопічна константа води.

$$\Delta t_{\text{зам}} = k_{\text{кр}} \frac{m_{\text{р.р.}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ка}}};$$

$$M = k_{\text{кр}} \frac{m_{\text{р.р.}} \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot m_{\text{р-ка}}};$$

$$M = 1,86 \frac{2,76 \cdot 1000}{0,279 \cdot 300} = 92 \text{ г/моль.}$$

Отже, молярна маса гліцерину становить 92 г/моль.

Контрольні питання та завдання

1. Що називають розчинами? Які бувають розчини?
2. З чого складаються розчини?
3. Який процес називають розчиненням? З яких етапів складається цей процес?
4. Яку здатність речовини називають розчинністю? Від чого вона залежить?
5. Які розчини називають насиченими, ненасиченими, перенасиченими?
6. Дайте визначення поняття «концентрація».
7. Сформулюйте способи вираження концентрації:
 - а) процентної концентрації (масової частки);
 - б) молярної концентрації;
 - в) нормальної (еквівалентної) концентрації;
 - г) титру;
 - д) моляльної концентрації.
8. Які речовини називають неелектролітами?
9. Які загальні властивості розчинів неелектролітів?
10. Які явища називають дифузією й осмосом?
11. Який тиск називають осмотичним?
12. Сформулюйте:
 - а) закон Вант-Гоффа;

- б) перший закон Рауля;
в) другий закон Рауля.
13. Які розділи хімії називають кріоскопією й ебуліоскопією?
 14. Яку температуру називають температурою кипіння розчину?
 15. Яку температуру називають температурою кристалізації розчину?
 16. Що показує ебуліоскопічна константа?
 17. Що показує кріоскопічна константа?
 18. Розчин, який містить 1,22 г бензойної кислоти C_6H_5COOH у 100 г сірковуглецю кипить при температурі $48,529^\circ C$. Температура кипіння сірковуглецю становить $46,3^\circ C$. Визначте ебуліоскопічну константу сірковуглецю.
 19. Температура кристалізації водного розчину етилового спирту C_2H_5OH знизилася на 0,68 град. порівняно з температурою замерзання чистого розчинника. Розрахуйте процентну концентрацію одержаного розчину.
 20. У 100 г оцтової кислоти розчинили 3,42 г антрацену $C_{14}H_{10}$. Температура кристалізації одержаного розчину становить $15,9^\circ C$. Визначте кріоскопічну константу оцтової кислоти, якщо температура її кристалізації становить $16,65^\circ C$.

Частина 2 РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

План

1. Особливості властивостей розчинів електролітів. Ступінь електролітичної дисоціації.
2. Іонно-молекулярні рівняння.
3. Іонний добуток води. Водневий показник (рН). Індикатори.
4. Гідроліз солей.

1. Особливості властивостей розчинів електролітів. Ступінь електролітичної дисоціації

Електроліти – це речовини, розчини та розплави яких проводять електричний струм. Або електролітами називають речовини, котрі при взаємодії з полярними молекулами розчинника дисоціюють (розпадаються) на позитивно та негативно заряджені іони.

Кількісною характеристикою дисоціації є ступінь електролітичної дисоціації α , що показує, яка частина молекул електроліту розпадається на іони,

$$\alpha = \frac{\text{кількість молекул, що продисоціювали}}{\text{загальна кількість молекул електроліту}}$$

Фактори, які впливають на ступінь електролітичної дисоціації:

- природа розчинника;
- природа розчиненої речовини;
- концентрація розчину;
- температура.

Залежно від ступеня електролітичної дисоціації всі електроліти поділяють на сильні, слабкі та електроліти середньої сили.

Сильні електроліти у водних розчинах дисоціюють на іони практично повністю ($\alpha > 30\%$).

До сильних електролітів належать:

- основи: луги;
- кислоти: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI ;
- розчинні солі.

Слабкі електроліти у водних розчинах дисоціюють тільки частково ($\alpha < 2\%$).

Електроліти середньої сили мають α від 2 до 30%. У більшості випадків їх відносять до слабких електролітів.

Константа дисоціації. Для слабких електролітів характерне встановлення рівноваги, тому можливе застосування закону діючих мас, на основі якого може бути виведена константа рівноваги.

Наприклад: для реакції $\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ константа рівноваги має вигляд

$$k = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Константа рівноваги, що відповідає дисоціації слабких електролітів, називається константою електролітичної дисоціації. Вона характеризує здатність електроліту розпадатися у розчині на іони та залежить від температури.

Зв'язок між ступенем дисоціації, концентрацією розчину та константою дисоціації встановлює закон розбавлення Оствальда

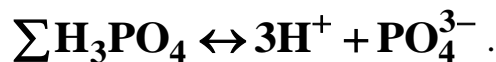
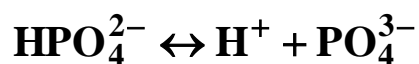
$$k = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_M$$

Якщо $\alpha \ll 1$, то $k \approx \alpha^2 C$ або $\alpha = \sqrt{\frac{k}{C}}$.

Ступенева дисоціація. Багатоосновні кислоти, багатокислотні основи, а також кислі та основні солі двох і більш валентних металів дисоціюють ступенево.

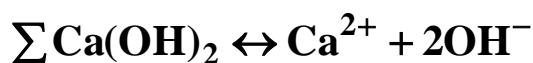
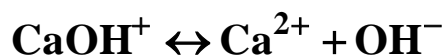
З точки зору електролітичної дисоціації:

- кислоти – це електроліти, що дисоціюють у воді на катіони Гідрогену та аніони кислотного залишку:

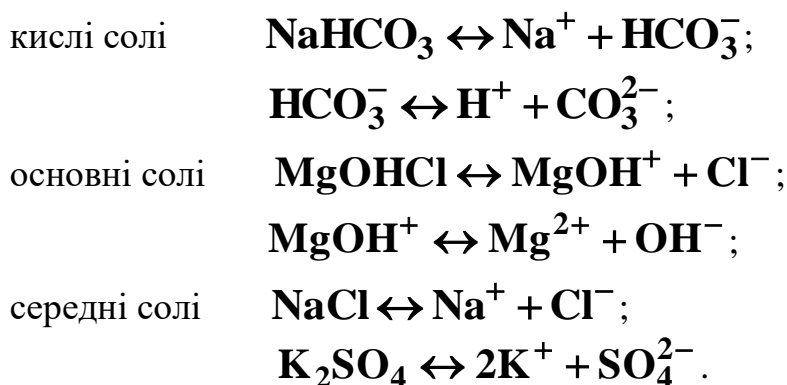


Кожний ступінь характеризується своєю константою дисоціації, причому $k_1 > k_2 > k_3$.

- основи – це електроліти, які дисоціюють на катіони металу й аніони гідроксогруп:



- солі – це електроліти, що дисоціюють на катіони металу та аніони кислотного залишку:



2. Іонно-молекулярні рівняння

Згідно з теорією електролітичної дисоціації взаємодія електролітів у водних розчинах протікає між іонами, на котрі вони розпадаються.

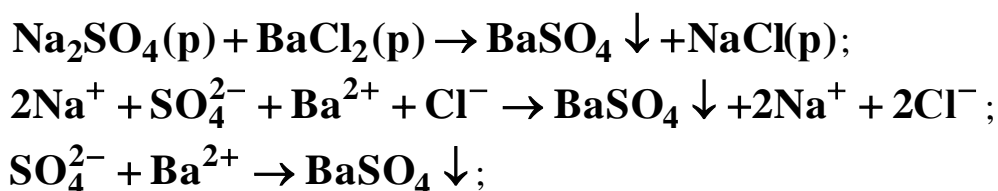
Реакції у розчинах електролітів, при яких не відбувається зміна зарядів іонів, що входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції, називають іонообмінними.

При написанні реакцій в іонному вигляді сильні електроліти записуються у вигляді іонів, а слабкі – у вигляді молекул.

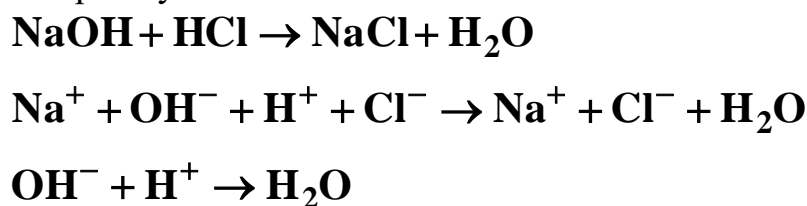
Якщо при взаємодії іонів утворюються тільки розчинні та легкодисоціюючі продукти, то реакція протікає оборотно.

Необоротні реакції протікають у випадках утворення:

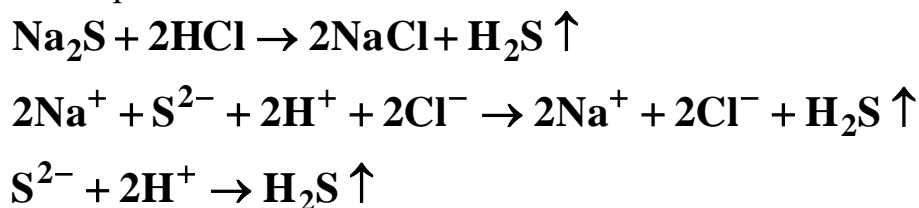
1) осаду



2) слабого електроліту



3) газоподібних речовин



4) комплексних іонів



3. Іонний добуток води. Водневий показник (рН). Індикатори

Вода – слабкий електроліт і незначно дисоціює на іони
 $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$;

$$k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Вода слабкий електроліт і константа дисоціації дуже мала, тому концентрація недисоційованих молекул практично дорівнює загальній кількості молей води, що знаходяться в 1 л. Тому можна записати

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = k \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

де $k_{\text{H}_2\text{O}}$ – іонний добуток води,

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Для характеристики середовища розчину ввели водневий показник:

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

У нейтральному середовищі $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ $\text{pH} = 7$.

У кислих розчинах $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ $\text{pH} < 7$.

У лужних розчинах $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ $\text{pH} > 7$.

Для визначення pH існує багато методів. Наближено реакцію розчину можна визначити за допомогою спеціальних реактивів – індикаторів.

Індикатор – речовина, що змінює своє забарвлення залежно від реакції середовища. Найбільш розповсюджені – лакмус, фенолфталеїн, метилоранж.

4. Гідроліз солей

Гідролізом солей називають взаємодію іонів солі з молекулами води, що супроводжується утворенням слабого електроліту та зміною pH розчину.

Типи гідролізу

1. Солі, утворені сильною кислотою й сильною основою (див. сильні електроліти) не гідролізуються.

Наприклад:

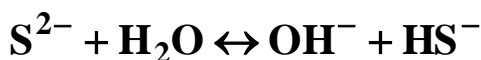
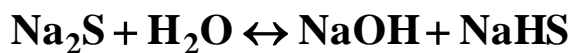


pH = 7 нейтральне середовище.

2. Солі, утворені сильною основою та слабкою кислотою, гідролізуються по аніону. Гідроліз проходить ступенево, причому кількість ступенів відповідає основності кислоти.

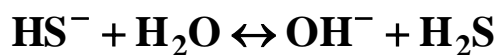
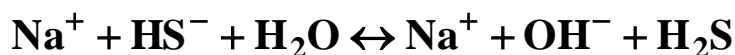
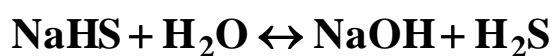
Наприклад:

1-ий ступінь



pH > 7 лужне середовище;

2-ий ступінь

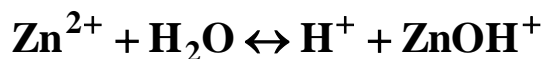


Гідроліз солі відбувається переважно за першим ступенем.

3. Солі, утворені слабкою основою та сильною кислотою, гідролізуються по катіону, гідроліз проходить ступенево, причому кількість ступенів відповідає кислотності основи.

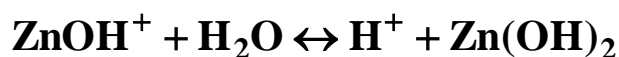
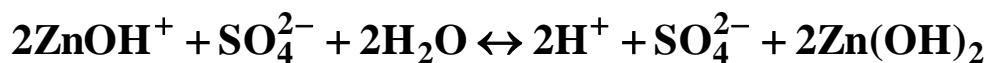
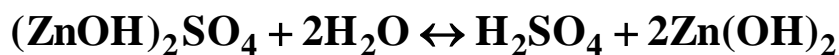
Наприклад:

1-ий ступінь



pH < 7 кисле середовище;

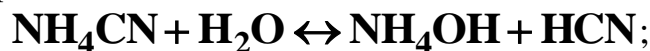
2-ий ступінь



Гідроліз солі переважно відбувається за першим ступенем.

4. Солі, утворені слабкою основою та слабкою кислотою, гідролізуються повністю й у розчині не існують.

Наприклад:



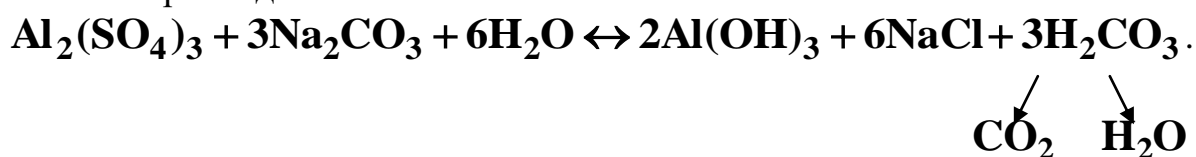
pH ~ 7 нейтральне середовище.

На гідроліз впливають температура та розведення: з підвищенням температури й розведенням розчину гідроліз посилюється. Тому для послаблення гідролізу розчини солей слід зберігати концентрованими і за низької температури. Крім того, для запобігання гідролізу солі, утвореної сильною кислотою і слабкою основою, треба додавати до розчину солі відповідну кислоту. До розчину солі, утвореної слабкою кислотою та сильною основою, для зменшення гідролізу додають розчин відповідного лугу.

Взаємний вплив солей при гідролізі (повний гідроліз)

У процесі змішування розчинів солей, утворених різними по силі основами і кислотами, відбувається взаємне посилення гідролізу цих солей.

Наприклад:



Контрольні питання та завдання

1. Які речовини називають електролітами?
2. Що є кількісною характеристикою електролітичної дисоціації?
3. Які фактори впливають на ступінь електролітичної дисоціації?
4. Які електроліти називають сильними, слабкими й електролітами середньої сили?
5. Що являє собою константа дисоціації?
6. Сформулюйте закон розбавлення Оствальда.
7. Схарактеризуйте кислоти, основи та солі з точки зору електролітичної дисоціації.
8. У яких випадках іоннообмінні реакції протікають оборотно і необоротно?
9. Складіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії в розчинах між: а) KHCO_3 і KOH ; б) K_2SO_3 і CaCl_2 ; в) BaI_2 і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
10. Яка з речовин NaOH , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, CH_3COONa , KHCO_3 буде взаємодіяти із сульфатною кислотою? Виразити ці реакції молекулярними та іонно-молекулярними рівняннями.
11. Що називають іонним добутком води?
12. Який показник характеризує середовище розчину? Яке значення він має у різних середовищах?
13. Які речовини називають індикаторами?
14. Який процес називають гідролізом солей?
15. Які солі гідролізуються?

16. Яке значення **pH** ($< 7 >$) мають розчини солей $AgNO_3$, Na_2S , $Al(NO_3)_3$? Складіть рівняння гідролізу цих солей у молекулярній та іонно-молекулярній формах.
17. Складіть у молекулярній та іонно-молекулярній формах рівняння ступеневого гідролізу солі $Fe_2(SO_4)_3$. Поясніть, як зміниться ступінь гідролізу: а) від підвищення температури; б) від зменшення концентрації солі; в) від додавання розчину H_2SO_4 .
18. Як на гідроліз солей впливають температура й розведення?
19. Як можна запобігти гідролізу солей?
20. Які продукти гідролізу утворюються при змішуванні розчинів $Fe(NO_3)_3$ і K_2S ? Складіть молекулярне та іонно-молекулярні рівняння реакції.

ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

План

1. Основні поняття колоїдної хімії.
2. Дисперсні системи та їх класифікація.
3. Колоїдні розчини, їх одержання та властивості.
4. Явища коагуляції та тиксотропії.

1. Основні поняття колоїдної хімії

Надлишкову некомпенсовану енергію поверхневого шару, що припадає на 1 см² поверхні, називають поверхневим натягом.

Явище поглинання частинок однієї фази іншою фазою за рахунок поверхневого натягу називають сорбцією.

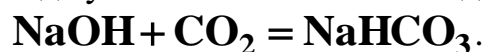
Абсорбція – поглинання всім об'ємом рідкої фази частинок іншої фази.

Адсорбція – поглинання поверхнею твердої фази частинок іншої фази.

Речовину, що поглинає, називають сорбентом.

Тверда фаза – адсорбент, рідка – абсорбент.

Якщо поглинута речовина взаємодіє з речовиною поглинача, то такий процес називають хемосорбцією. Тобто хемосорбція – поглинання, що супроводжується хімічною взаємодією. Приклад:



Речовини, що знижують поверхневий натяг, називають поверхнево-активними. З підвищенням їх концентрації у розчині поверхневий натяг зменшується, тому що їх молекули адсорбуються розчинником.

2. Дисперсні системи та їх класифікація

Дисперсні системи – це гетерогенні системи, що складаються із двох чи більше фаз, одна з яких рівномірно розподілена в об'ємі іншої у вигляді дрібних частинок.

Дисперсні системи складаються з дисперсної фази та дисперсійного середовища.

Дисперсна фаза – це сукупність частинок подрібненої речовини.

Дисперсійне середовище – однорідна речовина, у якій рівномірно розподілена дисперсна фаза.

Дисперсні системи класифікують за ступенем дисперсності фази, за характером взаємодії дисперсної фази та дисперсійного середовища на поверхні їх розділу, за агрегатним станом фази й середовища.

Класифікація за ступенем дисперсності фази

Ступінь дисперсності характеризує розміри частинок подрібненої речовини. Її визначають як $D = \frac{1}{2 \cdot r}$ (r – радіус частинки).

За ступенем дисперсності фази дисперсні системи поділяють на три групи.

1. Грубодисперсні системи – розміри частинок від 10^{-3} до 10^{-5} см – це нестійкі системи. Частинки дисперсної фази – подрібненої речовини – видні неозброєним оком. До них належать суспензії, емульсії, піни, аерозолі.

Суспензії – дисперсні системи, у яких дисперсійним середовищем є рідина, а дисперсною фазою – тверді частинки. Концентровані суспензії називають іноді пастами. Приклади суспензій: глинисті розчини, мутна вода.

Емульсії – це дисперсні системи, що складаються із двох рідин, що взаємно не змішуються, одна з яких розподілена в іншій у вигляді дрібних крапель (0,1 – 50 мкм). Приклад: бензол у воді, емульсійна фарба.

Піни – дисперсні системи, що складаються з комірок, заповнених газом (повітрям CO_2 та ін.) і відділених одна від одної рідкими чи твердими плівками дуже малої товщини.

Аерозолі – дисперсні системи, що складаються з дрібних частинок, зважених у повітрі або в іншому газі (пил, дим, туман).

2. Колоїдні системи – дисперсні системи з розмірами частинок дисперсної фази від 10^{-5} до 10^{-7} см, тобто це тонкодисперсні системи, вони більш стійкі, частинки дисперсної фази розрізняються тільки під мікроскопом.

Колоїдні системи з рідким дисперсійним середовищем поділяють на золі та гелі.

Золі – рідкорухливі системи – їх ще називають колоїдними розчинами.

Гелі – колоїдні, обмежено рухливі розчини, що мають свою структуру (холодець).

3. Іонно-молекулярні системи (дійсні розчини) – розміри частинок дисперсної фази менше 10^{-7} см – однорідні (гомогенні) системи, тому що між розподіленою речовиною та середовищем відсутня поверхня розділу.

Класифікація за характером взаємодії дисперсної фази й дисперсійного середовища на поверхні їх розділу

За цією класифікацією дисперсні системи поділяються на:

ліофільні – дисперсні системи, дисперсна фаза яких інтенсивно взаємодіє з дисперсійним середовищем (*білки, крохмаль, мила, клей*);

ліофобні – дисперсні системи, дисперсна фаза яких слабо взаємодіє з дисперсійним середовищем.

Класифікація за агрегатним станом фази та середовища

| Дисперсна фаза / Дисперсійне середовище | Г | Р | Тв |
|---|--|---|---|
| Г | не існує | туман | пил, дим |
| Р | піни | емульсії | суспензії |
| Тв | включення газів у твердих тілах (тверді піни – пемза, туф) | рідкі включення у твердих тілах (тверді емульсії) | тверді включення у твердих тілах (металічні сплави) |

3. Колоїдні розчини, їх одержання й властивості

Колоїдні розчини – дисперсні системи, у яких розміри частинок дисперсної фази становлять від 10^{-5} до 10^{-7} см, тобто це мікрогетерогенні тонкодисперсні системи.

Колоїдні розчини бувають: рідкі – золі; газоподібні – аерозолі; малорухомі драглисті – гелі.

Одержання колоїдних розчинів. Існує два основних способи отримання колоїдних розчинів – дисперсійний (подрібнення) та конденсаційний (укрупнення).

Дисперсійний спосіб базується на подрібненні вихідної речовини до частинок колоїдних розчинів. Виділяють механічне подрібнення, ультразвукове, електролітичне розпилення.

Найбільш розповсюджений конденсаційний метод одержання колоїдних розчинів із дійсних розчинів, що базується на укрупненні дрібних частинок.

Виділяють:

- фізичний метод – базується головним чином на явищі конденсації пари та зміні розчинника. Наприклад, якщо у воду вливати спиртовий розчин сірки, то рідина мутніє внаслідок утворення колоїдної системи – золя сірки;
- хімічний – пов'язаний із проведенням різних хімічних реакцій у певних умовах. Наприклад, при додаванні гарячої води до розчину ферум (III) хлориду відбувається гідроліз солі з утворенням золю ферум (III) гідроксиду. При взаємодії натрій силікату з хлоридною кислотою (реакція іонного обміну) утворюється золь силікатної кислоти.

Властивості колоїдних розчинів (молекулярно-кінетичні, оптичні, електричні) відрізняються від властивостей дійсних розчинів.

Молекулярно-кінетичні властивості:

а) у колоїдних розчинах броунівський рух (самовільний рух дисперсної фази по дисперсійному середовищу) виражений слабо;

агрегатна стійкість (здатність подрібнених частинок зберігати свій ступінь дисперсності) у них невелика;

б) осмотичний тиск у колоїдних системах набагато менший, ніж у дійсних розчинах; зниження тиску пари, температури замерзання та підвищення температури кипіння у колоїдних розчинах виражені слабо;

в) колоїдні розчини характеризуються седиментацією (осіданням) та седиментаційною рівновагою.

Оптичні властивості:

а) ефект Фарадея – Тіндалля (пучок світла через колоїдний розчин розповсюджується конусоїдально, тобто розсіюється та розширюється).

Якщо через колоїдний розчин пропустити яскравий пучок променів, то у рідині з'явиться добре видимий світловий конус.

Частинки дисперсної фази розсіюють падаюче на них світло. Причиною розсіювання є оптична неоднорідність колоїдних систем, тобто різні оптичні властивості дисперсної фази та дисперсійного середовища.

б) явище опалесценції.

Опалесценція – помутніння безбарвних колоїдних розчинів (золів), обумовлене відбиттям і заломленням світла, та неоднорідне забарвлення у відбитому світлі та світлі, що проходить через розчин.

Колоїдні розчини прозорі тільки у світлі, що проходить через розчин. У відбитому світлі, як правило, вони мають мутнуватий вигляд, що обумовлено світлорозсіюванням.

Електричні властивості: для колоїдних розчинів характерні явища електрофорезу та електроосмосу.

Електрофорез – направлений рух частинок дисперсної фази під дією електричного струму.

Електроосмос – рух дисперсійного середовища під дією електричного струму.

4. Явища коагуляції та тиксотропії

Коагуляція – процес злипання колоїдних частинок у більші агрегати, що призводить до руйнування колоїдного розчину, в результаті чого речовина випадає в осад.

Седиментація – коагуляція, що супроводжується осадженням дисперсної фази з дисперсійного середовища, тобто осідання колоїдних частинок під впливом сили тяжіння.

Фактори, що прискорюють коагуляцію:

- підвищення температури;
- уведення електроліту;
- уведення іншого золю з протилежним зарядом частинок.

Коагуляції перешкоджають так звані захисні колоїди (крохмаль, желатин, мило). Їх вводять для підвищення стійкості колоїдних розчинів.

Колоїдний захист – це введення у розчин колоїду іншого ліофільного золю, що має той же заряд частинок та перешкоджає коагуляції першого. При цьому молекули захисних колоїдів адсорбуються на поверхні частинок дисперсної фази, що перешкоджає злипанню колоїдних частинок. Ці речовини називаються стабілізаторами.

Тиксотропія – це ізотермічний процес переходу гелю у золь при механічному впливі на нього та зворотний перехід золю у гель при спокійному стані.

Явище тиксотропії пов'язане з механічним руйнуванням структури гелю та відновленням її у спокійному стані.

Контрольні запитання

1. Яке явище називають сорбцією?
2. Чим різняться абсорбція й адсорбція?
3. Який процес називають хемосорбцією?
4. Яку систему називають дисперсною? З чого вона складається?
5. Як класифікують дисперсні системи за ступенем дисперсності?
6. Дайте визначення понять:
 - а) суспензія, емульсія, піна, аерозоль;
 - б) золь, гель;
 - в) дійсні розчини.
7. Як класифікують дисперсні системи за характером взаємодії дисперсної фази та дисперсійного середовища на поверхні їх розділу?
8. Як класифікують дисперсні системи за агрегатним станом фази й середовища?
9. Які розчини називають колоїдними?
10. Які існують способи одержання колоїдних розчинів?
11. Які молекулярно-кінетичні властивості колоїдних розчинів?
12. Які оптичні властивості колоїдних розчинів?
13. Які електричні властивості колоїдних розчинів? Які процеси називають електрофорезом і електроосмосом?
14. Які процеси називають коагуляцією та седиментацією?
15. Які фактори прискорюють коагуляцію?
16. Що розуміють під поняттям «колоїдний захист» ?
17. Який процес називають тиксотропією?

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

Частина 1 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

План

1. Окисно-відновні реакції.
2. Класифікація речовин за окисно-відновними властивостями.
3. Класифікація окисно-відновних реакцій.
4. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.
5. Вплив середовища на характер протікання реакцій.

1. Окисно-відновні реакції

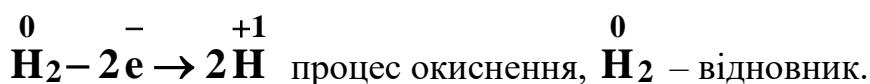
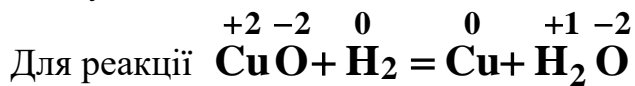
Окисно-відновними називаються реакції, в результаті яких змінюються ступені окиснення елементів, що входять до складу реагуючих речовин.

Ступінь окиснення визначається числом електронів, зміщених від атомів чи до атомів певного елемента. Елемент, від атомів якого зміщуються електрони, одержує позитивний ступінь окиснення, а елемент, до атомів котрого зміщуються електрони, – негативний.

Процес віддавання електронів атомами супроводжується підвищенням ступеня окиснення і називається **окисненням**. Процес приєднання електронів атомами супроводжується зниженням ступеня окиснення й називається **відновленням**.

Речовина, до складу якої входить елемент, що окиснюється, називається **відновником**, а речовина, котра містить елемент, який відновлюється, називається **окисником**.

У будь-якій окисно-відновній реакції є речовини, котрі віддають і приєднують електрони, тобто процеси окиснення та відновлення завжди супроводжують один одного.



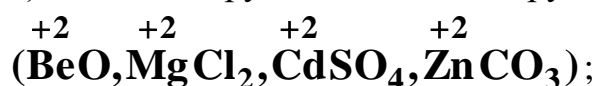
Хімічні елементи можуть мати сталий і змінний ступені окиснення.

Ступінь окиснення простих речовин, наприклад **S, Cl₂, Zn**, завжди дорівнює нулю.

Сталий ступінь окиснення мають:

а) елементи першої головної підгрупи: $+1$ ($\overset{+1}{\text{K}_2}\overset{-2}{\text{O}}, \overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{Cl}}, \overset{+1}{\text{Li}}\overset{-2}{\text{NO}_3}$);

б) елементи другої головної підгрупи, **Cd, Zn** : +2



в) Алюміній: +3 ($^{+3}\text{Al}_2\text{O}_3, ^{+3}\text{AlCl}_3$);

г) Гідроген у сполуках з неметалами: +1 ($^{+1}\text{HCl}, ^{+1}\text{H}_2\text{O}$);

д) Гідроген у гідридах металів: -1 ($^{-1}\text{NaH}, ^{-1}\text{CaH}_2$);

е) Оксиген в оксидних сполуках: -2 ($^{-2}\text{KMnO}_4, ^{-2}\text{H}_2\text{O}, ^{-2}\text{Cl}_2\text{O}_7$);

є) Оксиген у пероксидах: -1 ($^{-1}\text{H}_2\text{O}_2, ^{-1}\text{BaO}_2$);

ж) Оксиген у сполуці **OF₂**: +2.

Для елементів із змінним ступенем окиснення його визначають, виходячи з формули сполуки, відомих ступенів окиснення елементів і електронейтральності молекули.

Наприклад:

| | | | | |
|-----------------------------|---------------------------|------------------------|----------------|----------------|
| Сполука | N^{+1}H_3 | NH_4OH | HNO_2 | HNO_3 |
| Ступінь окиснення Нітрогену | -3 | -3 | +3 | +5 |

2. Класифікація речовин за окисно-відновними властивостями

Найважливішими *відновниками* є:

- 1) прості речовини – метали;
- 2) прості речовини – неметали; наприклад водень **H₂**, вуглець **C**, кремній **Si**;
- 3) пероксид водню **H₂O₂**;
- 4) оксиди неметалів, наприклад карбон (II) оксид **CO**, нітроген (II) оксид **NO**, сульфур (IV) оксид **SO₂**;
- 5) оксигеновмісні кислоти: сульфїтна **H₂SO₃**, нітрїтна **HNO₂**, гіпофосфїтна **H₂PO₃** та їх солї;
- 6) безоксигенові кислоти: сульфїдна **H₂S**, хлорїдна **HCl**, бромїдна **HBr**, йодїдна **HI** та їх солї;
- 7) солї, в яких метали перебувають не в найвищих ступенях окиснення: сполуки стануму (II) **SnCl₂**; феруму (II) **FeSO₄**; хрому (III)

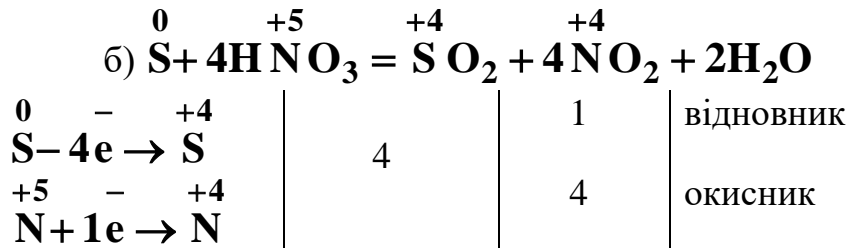
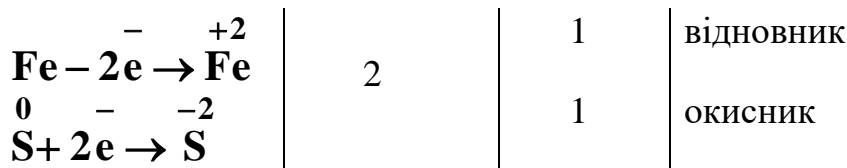
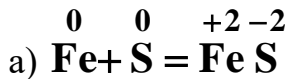
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; мангану (II) MnSO_4 тощо;

8) амоніак NH_3 .

До найважливіших *окисників* належать:

- 1) прості речовини – неметали: галогени $\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$,
кисень O_2 , озон O_3 тощо;
- 2) пероксид водню H_2O_2 ;
- 3) оксиди металів з високими ступеннями окиснення: хром (VI) оксид CrO_3 ; манган (VII) оксид Mn_2O_7 ; манган (IV) MnO_2 ;
плюмбум (IV) оксид PbO_2 ;
- 4) оксигеновмісні кислоти: нітратна кислота HNO_3 та її солі;
концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 , перманганатна кислота HMnO_4 та її солі, зокрема калій перманганат KMnO_4 ;
- 5) солі кислот хрому: хромати, наприклад калій хромат K_2CrO_4 , і
дихромати, наприклад калій дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; оксигеновмісні
кислоти хлору – такі, як гіпохлоритна HClO , хлоратна
 HClO_3 , перхлоратна HClO_4 та їх солі;
- 6) солі деяких металів, наприклад аргентуму AgNO_3 , купруму (II)
 CuSO_4 .

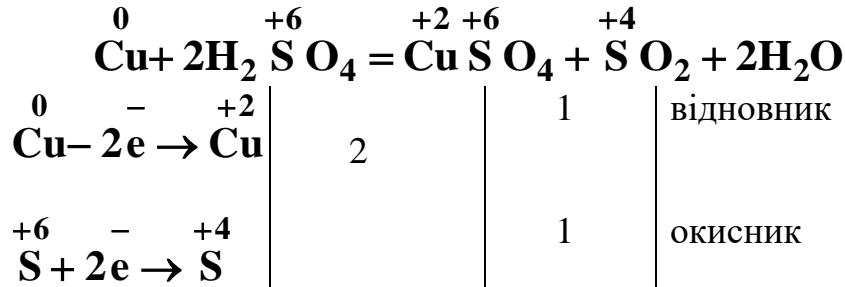
Деякі речовини залежно від природи речовин, з котрими вони взаємодіють, можуть проявляти властивості як окисників, так і відновників. Наприклад:



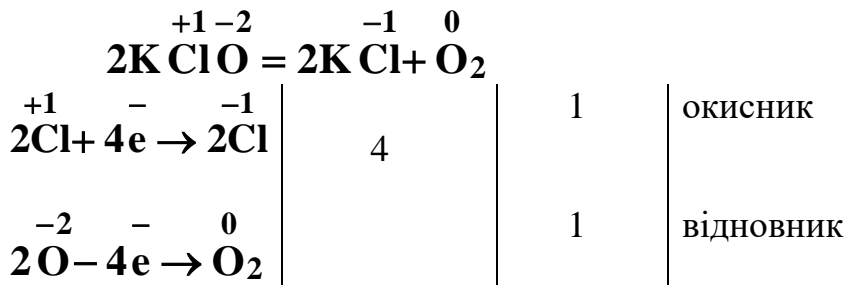
Сульфур є окисником у реакції з ферумом і відновником у реакції з нітратною кислотою.

3. Класифікація окисно-відновних реакцій

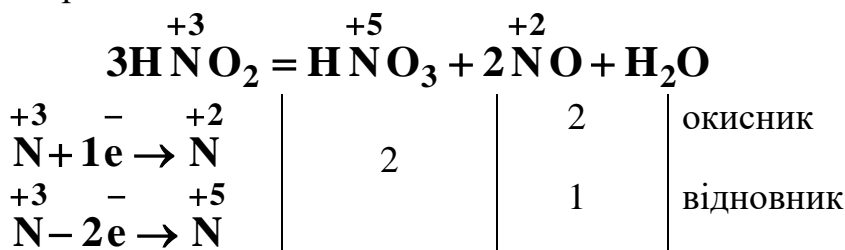
Найбільш розповсюджені такі три типи окисно-відновних реакцій: *міжмолекулярні реакції*; ступінь окиснення змінюють атоми елементів, які входять до складу різних вихідних речовин, наприклад:



внутрішньомолекулярні реакції; атоми елементів, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу однієї сполуки (іноді це атоми одного елемента з різними ступенями окиснення), наприклад:



реакції диспропорціонування; атоми одного й того самого елемента з проміжним ступенем окиснення є як окисниками, так і відновниками, наприклад:



4. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій застосовують два методи: електронного балансу і напівреакцій. Обидва методи ґрунтуються на положеннях:

1) кількість електронів, відданих відновником, повинна дорівнювати кількості електронів, приєднаних окисником;

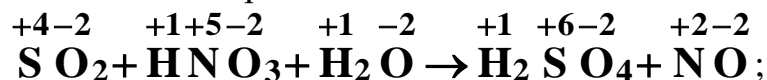
2) кількість атомів усіх елементів у вихідних і кінцевих речовинах має бути однаковою.

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій за методом електронного балансу потрібно дотримуватися такої послідовності:

1) скласти схему реакції із зазначенням вихідних речовин і продуктів реакції

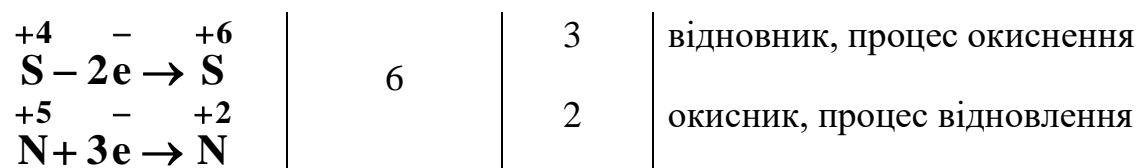


2) визначити ступінь окиснення атомів елементів у речовинах лівої та правої частин схеми реакції



3) виявити елементи, атоми яких змінюють ступінь окиснення: $\overset{+4}{\text{S}}$ на $\overset{+6}{\text{S}}$, $\overset{+5}{\text{N}}$ на $\overset{+2}{\text{N}}$;

4) для елементів, що змінюють ступінь окиснення, скласти електронні рівняння процесів окиснення і відновлення. Через спільний множник визначити коефіцієнти для окисника та відновника в рівнянні



5) підставити знайдені коефіцієнти в схему реакції та зрівняти кількість атомів інших елементів у лівій і правій частинах



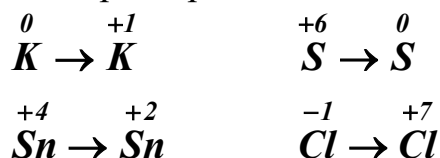
5. Вплив середовища на характер протікання реакцій

Реакції окиснення-відновлення можуть відбуватися в різних середовищах: у кислому (надлишок іонів H^+), нейтральному (H_2O) і лужному (надлишок іонів OH^-). Залежно від середовища може змінюватися характер перебігу реакції між речовинами. Середовище впливає на зміну ступенів окиснення елементів. Наприклад, іон MnO_4^- у кислому середовищі відновлюється до Mn^{2+} , у нейтральному – до MnO_2 , а в лужному – до MnO_4^{2-} . Схематично це можна подати таким чином:

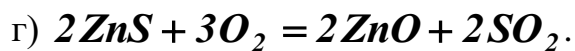
| Окиснена форма | Середовище | Відновлена форма |
|--------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| MnO_4^- | H^+ | Mn^{2+} , безбарвний розчин |
| рожево-фіолетовий розчин | H_2O | MnO_2 , бурий осад |
| | OH^- | MnO_4^{2-} , зелений розчин |

Контрольні запитання та завдання

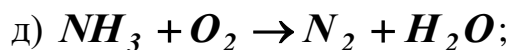
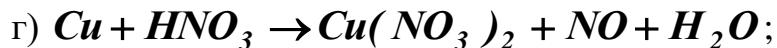
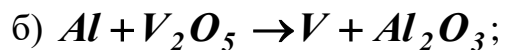
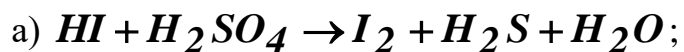
1. Яка загальна ознака окисно-відновних реакцій?
2. Які процеси називаються окисненням і відновленням?
3. Які речовини називаються відновниками й окисниками?
4. Які елементи мають сталий ступінь окиснення?
5. Як визначити ступінь окиснення елементів у сполуці?
6. Які речовини належать до відновників?
7. Які речовини належать до окисників?
8. Чому деякі речовини можуть проявляти властивості й окисників, і відновників?
9. Які типи окисно-відновних реакцій Ви знаєте?
10. Як складати рівняння окисно-відновних реакцій за методом електронного балансу?
11. Як впливає середовище на характер протікання реакції?
12. Чи належать ці перетворення до окиснення:



13. Які з наведених реакцій належать до окисно-відновних:
 - а) $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - б) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$;
 - в) $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$;
 - г) $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$?
14. Визначте ступені окиснення елементів у сполуках: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, HClO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$.
15. Які речовини можуть бути окисниками, а які відновниками: FeCl_2 , Cl_2 , Zn , NH_3 , PbO_2 , KClO_3 , NaClO ?
16. Визначте тип окисно-відновних реакцій:
 - а) $2\text{NaClO}_3 = 2\text{NaCl} + 3\text{O}_2$;
 - б) $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$;
 - в) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$;



17. Складіть рівняння окисно-відновних реакцій, що відбуваються за схемами:



18. Напишіть рівняння окисно-відновних реакцій між $NaNO_2$ і $KMnO_4$ в кислому, нейтральному та лужному середовищах.

Частина 2

ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ. ЕЛЕКТРОЛІЗ

План

1. Поняття про хімічні джерела електричної енергії.
2. Рівноважний електродний потенціал металу.
3. Типи електродів.
4. Типи електрохімічних елементів.
5. Принцип роботи гальванічного елемента.
6. Акумулятори.
7. Електроліз.
8. Закони Фарадея.

1. Поняття про хімічні джерела електричної енергії

Пристрої, які застосовуються для безпосереднього перетворення енергії хімічних реакцій в електричну, називаються хімічними джерелами електричної енергії (ХДЄЄ), або електрохімічними (гальванічними) елементами.

ХДЄЄ поділяють на первинні (необоротні) та вторинні (оборотні). Первинні ХДЄЄ не можна перезаряджати: в них відбуваються необоротні процеси. Вторинні ХДЄЄ можна перезаряджати і використовувати багато разів, тому що в них протікають оборотні реакції. Їх називають акумуляторами.

Будь-який електрохімічний елемент має два електроди (провідники I роду), занурені у розчини електролітів (провідники II роду). Для того щоб ХДЄЄ давало електричний струм, необхідно з'єднати електроди один з одним провідником електронів (провідник I роду), а розчин – провідником іонів (провідник II роду). Найпростіший електрохімічний елемент – це два електроди, занурені у розчин електроліту і зовні з'єднані провідником I роду.

У ХДЄЄ енергія хімічного процесу переходить в електричну за рахунок окисно-відновних реакцій, причому процеси окиснення та відновлення розділені в просторі, а перехід електронів від окисника до відновника здійснюється по провіднику зовнішнього кола.

2. Рівноважний електродний потенціал металу

Для пояснення принципу роботи ХДЄЄ пригадаємо, що речовини, які проводять електричний струм, розділяють на провідники I і II роду.

Провідники I роду – це речовини, в яких при пропусканні електричного струму не відбувається масопереносу, тобто носіями заряду є електрони. До них належать метали та їх сплави. **Провідники II роду** – це речовини, в яких при пропусканні електричного струму відбувається

масоперенос, тобто носіями заряду є іони. До них належать електроліти (водні розчини солей, кислот, лугів) і розплави солей. Тому розрізняють *металеву провідність* (здійснюється електронами) та *електролітичну провідність* (здійснюється іонами).

Якщо занурити металеву пластинку (електрод) у розчин солі цього металу, катіони металу, які знаходяться в поверхневому шарі електрода, гідратуються полярними молекулами води і переходять у розчин. У результаті поверхня металу набуває надлишкового негативного заряду. Виникає електростатичне притягування між катіонами металу, котрі перейшли в розчин, і поверхнею металевої пластинки. У системі встановлюється динамічна рівновага: розчинення іонів металу не припиняється, а протікає з тією самою швидкістю, як і зворотний процес – виділення катіонів із розчину. На межі «метал – розчин» утворюється подвійний електричний шар, а граничну різницю потенціалів називають *електродним потенціалом металу* й позначають ϕ .

Таким чином, електродний потенціал металу – це різниця електростатичних потенціалів на межі між металом та розчином електроліту.

Напрямок переходу катіонів металу визначається енергетичним станом катіонів у металі (μ_m) і енергетичним станом катіонів у розчині електроліту (μ_p). μ називають *хімічним потенціалом*. Хімічний потенціал – це робота, яка виконується в ізобарно-ізотермічних умовах при збільшенні кількості частинок у системі на одну. μ_m залежить тільки від природи металу, а μ_p – від природи металу, концентрації (активності) катіонів у розчині та природи розчинника. Тому залежно від концентрації катіонів цього металу в розчині можливі такі процеси:

1) $\mu_m > \mu_p$. Катіони металу переважно переходять із поверхні металу у розчин доти, поки не встановиться рівновага хімічних потенціалів $\mu_m = \mu_p$. При цьому поверхня металу буде заряджатися негативно, а прилеглий до неї шар рідини – позитивно. Позитивно заряджений шар рідини утворюють катіони металу, котрі перейшли у розчин (рис. 1, а);

2) $\mu_m < \mu_p$. Катіони переважно переходять з розчину та адсорбуються на поверхні металевої пластинки доти, поки не буде досягнута рівновага $\mu_m = \mu_p$. Поверхня металу буде заряджатися позитивно, а прилеглий шар розчину – негативно. У цьому випадку негативно заряджений шар утворюють аніони електроліту (рис. 1, б).

3) $\mu_m = \mu_p$. Можна підібрати таку концентрацію електроліту, що на межі «метал – розчин» установиться рівновага $\mu_m = \mu_p$. При цьому

значення електродного потенціалу буде дорівнювати нулю: кількість катіонів, які перейшли з електрода у розчин, дорівнює кількості катіонів, що перейшли з розчину на поверхню металевої пластинки. Розчин такої концентрації називають *нульовим розчином*.

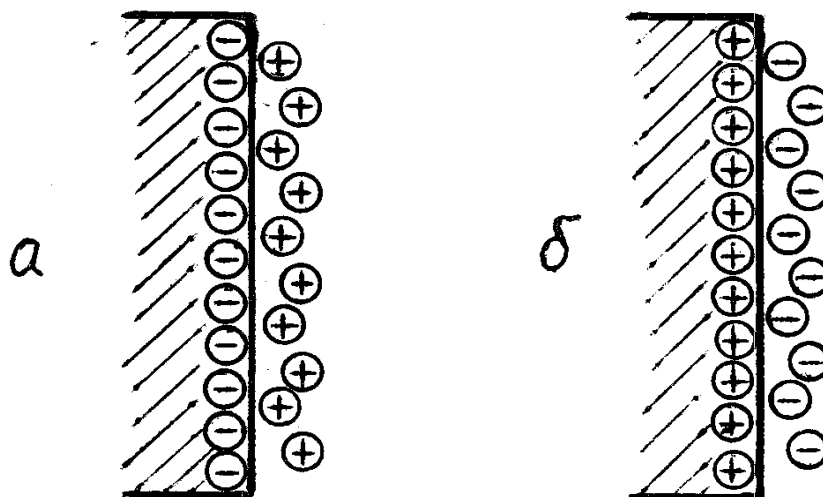
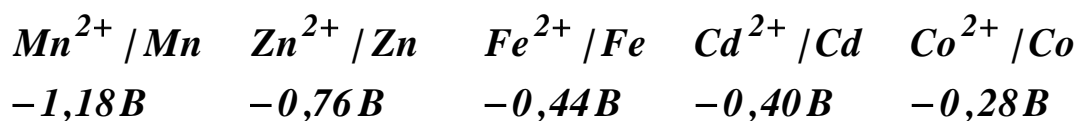
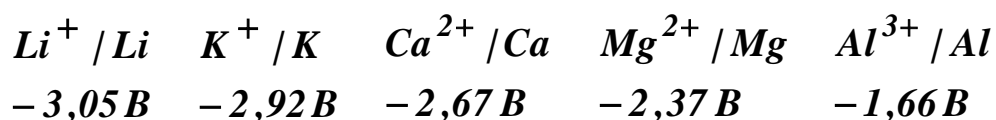


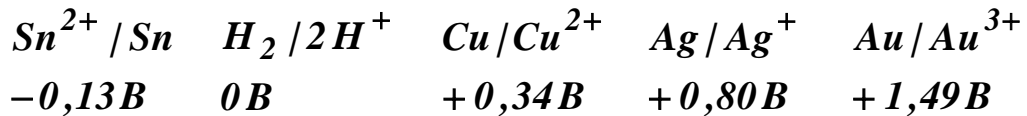
Рис. 1. Виникнення подвійного електричного шару

Абсолютні значення потенціалів визначити неможливо, тому визначають їх відносні значення, порівнюючи з потенціалом стандартного електрода. Стандартним обрано водневий електрод, потенціал якого умовно прийнятий таким, що дорівнює нулю.

Отже, *стандартним електродним потенціалом металу* називають потенціал розчинення металу, зануреного в розчин власного іона з молярною концентрацією (активністю) 1 моль/л і виміряного за стандартних умов ($T=298\text{K}$, $P=101,3\text{ кПа}$) стосовно стандартного потенціалу водню.

Розміщуючи метали в порядку збільшення їх стандартних електродних потенціалів, одержимо так званий ряд напруг:





Із ряду напруг впливає:

– метали, які мають негативний стандартний потенціал, витісняють водень із розведених кислот (**HCl, H₂SO₄** та ін., крім **HNO₃**);

– кожний метал має властивість витіснити всі наступні метали з водних розчинів їх солей;

– чим менша алгебраїчна величина електродного потенціалу металу, тим вища відновлююча здатність атомів металу і нижча окиснювальна здатність його іонів;

– чим далі один від одного в ряду стандартних потенціалів розміщені два метали, тим більшу електрорушійну силу (**E**) матиме побудоване з них хімічне джерело електричної енергії.

Тут розглянуто ряд напруг тільки металів. Насправді ж цей ряд звичайно розширюють, включаючи до нього неметали, складні молекули та іони. У результаті утворюється повніший ряд, який називається **рядом стандартних електродних потенціалів**.

Величину електродного потенціалу металу в умовах, що відрізняються від стандартних, можна визначити за рівнянням Нернста

$$\varphi_{\text{Me}^{n+} | \text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+} | \text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[a_{\text{Me}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}} \right],$$

де φ^0 – стандартний електродний потенціал металу;

R – універсальна газова стала;

T – температура (в градусах Кельвіна);

F – число Фарадея;

n – заряд іона;

$a_{\text{Me}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}}$ – активність гідратованих іонів металу.

Із рівняння Нернста випливає, що при збільшенні концентрації іонів металу в розчині електродний потенціал зміщується в позитивний бік, а при зменшенні – у негативний. Тому електродні потенціали одного і того ж металу можуть залежно від концентрації його іонів мати різні значення. На цьому ґрунтується робота концентраційних ХДЕЕ.

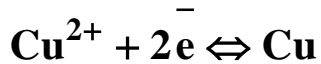
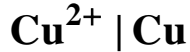
3. Типи електродів

Електроди розділяють на чотири типи залежно від будови та типу електродної реакції.

Електроди I роду – це металеві чи газові електроди, оборотні (встановлюються оборотні реакції переходу катіону чи аніону з металу у розчин або газову фазу і навпаки) відносно іонів металу, водню, хлору та ін., від активностей яких залежить потенціал електрода.

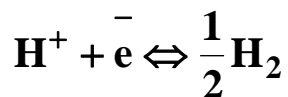
Наприклад :

мідний електрод



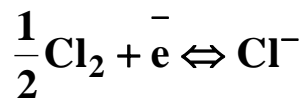
$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

водневий електрод



$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}$$

хлорний електрод



$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{P_{\text{Cl}_2}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

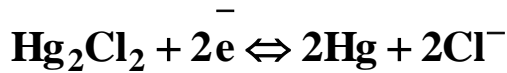
Для електродів I роду електродна рівновага обумовлюється обміном катіоном чи аніоном між металом і розчином електроліту.

Електроди II роду – це метали, які покрито шаром малорозчинної солі. Вони занурені у розчин, що містить спільний аніон з малорозчинною сіллю. Ці електроди оборотні як до катіона, так і до аніона.

Наприклад:

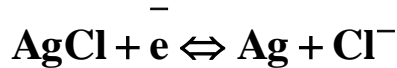
каломельний електрод





$$\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}}$$

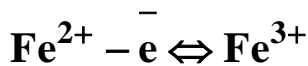
хлорсрібний електрод



$$\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

Окисно-відновні електроди – це електроди, в яких метал не бере участі в електродній реакції, а є лише посередником у передачі електронів від окисника до відновника, котрі знаходяться в одному розчині.

Наприклад, платинова пластинка, що занурена у розчин FeCl_2 і FeCl_3 :

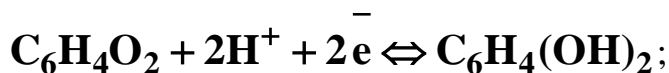


$$\varphi_{\text{Ox,Red}|M} = \varphi_{\text{Ox,Red}|M}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

де **Ox** – окиснена форма,

Red – відновлена форма.

Редокси-електроди складаються на основі органічних окисно-відновних систем. Особливе значення має хінгідронний електрод: його легко виготовляти, постійний і відтворюваний потенціал устанавлюється дуже швидко. Хінгідронний електрод – це платинова пластинка, яка занурена в розчин, насичений хінгідромом. Хінгідрон – рівномольярна суміш двох органічних речовин: хінону $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ і гідрохінону $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.



$$\varphi_{\text{х,гх}} = \varphi_{\text{х,гх}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{х}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{гх}}}$$

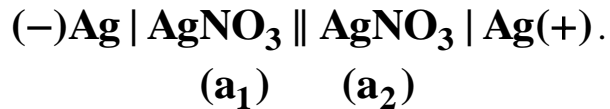
Хінгідронним електродом не можна користуватися в лужних розчинах, тому що гідрохінон, як слаба кислота, дисоціює, і його концентрація в насиченому розчині не буде постійною.

4. Типи електрохімічних елементів

Електрохімічні елементи поділяються на хімічні й концентраційні.

Концентраційні елементи складаються з однакових електродів. На електричну енергію перетворюється робота процесу вирівнювання активностей окисненої і відновленої форм реагуючих речовин.

Ланцюг з переносом



Подвійна риска означає, що на межі двох розчинів з різними концентраціями виникає стрибок потенціалу за рахунок дифузії речовини з розчину більшої концентрації у розчин меншої концентрації. Він називається дифузійним потенціалом.

Ланцюг без переносу



У ланцюгові без переносу один і той самий розчин електроліту є загальним для обох електродів, тому дифузійний потенціал відсутній.

Хімічні елементи перетворюють енергію хімічного процесу на електричну енергію. Вони складаються з різних електродів, і тому для них характерна різна хімічна природа електродних реакцій.

5. Принцип роботи гальванічного елемента

В основі роботи гальванічного елемента лежить окисно-відновна реакція, а сам гальванічний елемент – це система, що складається з провідників I і II роду, які знаходяться у контакті один з одним.

Як приклад розглянемо роботу гальванічного елемента Даніеля – Якобі (рис. 2). У ньому електрод із цинку, занурений у розчин ZnSO_4 , а другий електрод, мідний, – у розчин CuSO_4 . Обидва розчини розділені напівпроникною перегородкою.

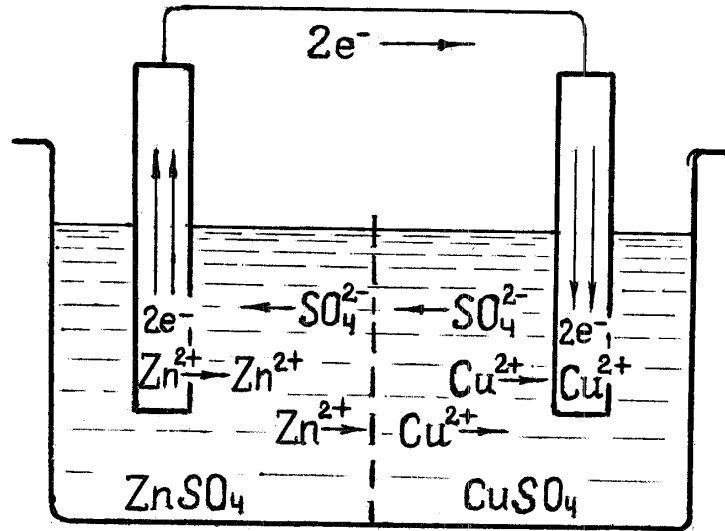
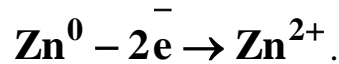


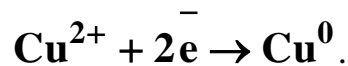
Рис. 2. Схема елемента Данієля – Якобі

Під час роботи гальванічного елемента (тобто при з'єднанні електродів металевим провідником) на цинковому електроді проходить процес окиснення

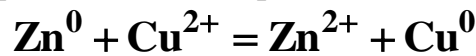


Іони цинку гідратуються і переходять у розчин, а електрони залишаються на поверхні металу й заряджають його негативно.

На мідному електроді відбувається процес відновлення катіонів міді з розчину



Сумарне рівняння процесів на електродах



Коли всі катіони Cu^{2+} виділяться на мідному електроді, елемент перестає працювати. Електрорушійна сила його буде дорівнювати нулеві.

Електрод, на якому відбувається процес окиснення, називають **анодом**, електрод, на котрому відбувається процес відновлення, – **катодом**. Анодом завжди є метал із більш негативним електродним потенціалом.

Елемент Данієля – Якобі є зворотним. Пропускаючи струм від зовнішнього джерела у зворотному напрямі, елемент приводиться у робочий стан.

Процеси в гальванічних елементах прийнято записувати у вигляді схем. Для наведеного гальванічного елемента потрібно записати таку схему:



Одинарні лінії символізують межу між металевим електродом і відповідним розчином електроліту, а подвійна лінія умовно розділяє гальванічний елемент на напівелементи.

У результаті окисно-відновних процесів на електродах виникають певні електродні потенціали, різні за абсолютною величиною. Електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного елемента знаходять за різницею потенціалів катода й анода, позначають E :

$$E = \varphi_K - \varphi_A.$$

Для наведеного гальванічного елемента, підставивши значення стандартних електродних потенціалів, одержимо

$$E = (+0,34) - (-0,76) = 0,34 + 0,76 = 1,1\text{В}.$$

ЕРС можна визначити і дослідним шляхом як напругу на кінцях електродів гальванічного елемента.

Дійсне значення ЕРС гальванічного елемента може зменшитися порівняно з розрахунковим, що зумовлюється явищем поляризації.

6. Акумулятори

Акумуляторами називають оборотні (вторинні) хімічні джерела електричної енергії, в яких після заряджання від зовнішнього джерела електричної енергії при розряджанні підтримується електрорушійна сила (різниця потенціалів) за рахунок окисно-відновних реакцій.

Теоретично кожний оборотний гальванічний елемент може бути акумулятором. Однак із технічної та економічної точок зору використовують такі оборотні гальванічні елементи, в яких вихідні речовини й кінцеві продукти електродних процесів є практично нерозчинними твердими речовинами, а також містять тільки один електроліт.

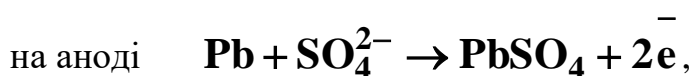
На практиці найчастіше використовують *свинцевий* і *залізонікелевий акумулятори*.

Свинцевий (кислотний) акумулятор має два електроди: позитивний з PbO_2 , негативний з Pb , які занурені в 30-процентний розчин сульфатної кислоти.

Схема гальванічного ланцюга

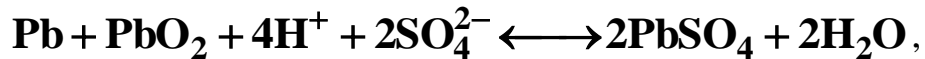


При роботі (розряджанні) цього акумулятора на електродах відбуваються реакції:



При розряджанні акумулятора витрачається матеріал катода (PbO_2) і анода (Pb), а також сульфатна кислота. При цьому напруга на полюсах акумулятора зменшується. Коли вона стане меншою, ніж допускають умови експлуатації, акумулятор знову заряджають. Для цього його підключають до зовнішнього джерела струму, струм протікає у зворотному напрямку, і відбуваються протилежні процеси.

У свинцевому акумуляторі наявний такий сумарний процес генерування струму:



де зліва направо – процес розрядження, справа наліво – процес зарядження.

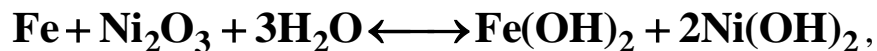
У свинцевого акумулятора високий коефіцієнт корисної дії (95 – 98%), але мала питома енергія, тобто енергія, що припадає на 1 кг ваги.

Залізонікелевий (лужний) акумулятор має пористий залізний (або кадмієвий) анод з великою поверхнею і нікелевий катод, оточений нікель оксидом Ni_2O_3 ; їх електролітом є 20-процентний розчин калій гідроксиду.

Схема гальванічного ланцюга



Процес генерування струму в акумуляторі відбувається таким чином:



де зліва направо – процес розрядження, справа наліво – процес зарядження.

Коефіцієнт корисної дії лужного акумулятора становить 80%.

Але залізонікелевий акумулятор має ряд переваг перед свинцевим: високу механічну стійкість, добре переносить відносно високі температури, може тривалий час знаходитися як у зарядженому, так і розрядженому стані. Тому лужні акумулятори використовують при нерегулярній експлуатації та несприятливих режимах роботи.

На основі лужного акумулятора виготовляють сухий акумулятор, який знайшов найширше застосування.

7. Електроліз

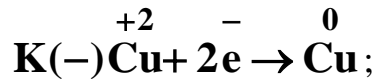
Електролізом називають окисно-відновний процес, який відбувається на електродах при проходженні електричного струму через розплав, розчин чи твердий електроліт.

Електроліз здійснюють в електролізері (рис. 3), або електролітичній ванні. Для цього електроди занурюють у розчин чи розплав електроліту і з'єднують із джерелом постійного струму.

Електрод, на якому відбувається відновлення іонів чи молекул, називається *катодом*; електрод, на котрому відбувається процес окиснення, називається *анодом*. При електролізі до катода підведено негативний потенціал, а до анода – позитивний, тобто знаки зарядів електродів протилежні знакам анода і катода при роботі гальванічного елемента. Це зумовлено тим, що процеси, які відбуваються при електролізі, зворотні процесам, що відбуваються при роботі гальванічного елемента.

Наприклад, при електролізі розплаву купрум (II) хлориду (див. рис. 3) відбуваються такі процеси:

на катоді виділяється купрум



на аноді – хлор

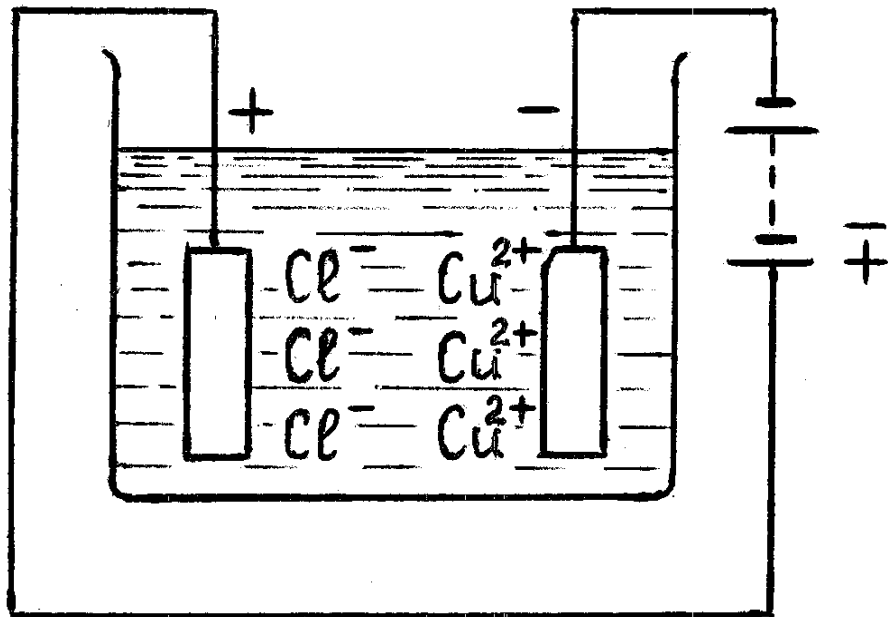
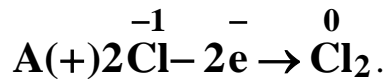


Рис. 3. Схема електролізера

Електроліз водних розчинів електролітів. Процеси в розплавлених електролітах – це найпростіший випадок електролізу. Складніші процеси відбуваються при електролізі водних розчинів електролітів. При цьому в

процесах окиснення-відновлення беруть участь, крім іонів електроліту, молекули води та продукти її дисоціації H^+ і OH^- .

В електричному полі іони водню H^+ та катіони електроліту будуть рухатися до катода, а аніони електроліту й гідроксид-іони OH^- – до анода. Отже, на катоді можуть відновлюватися або катіони металу, або вода. На аноді будуть окиснюватися або аніони електроліту, або сам анод, або вода.

Із кількох можливих процесів насамперед відбувається той, здійснення якого потребує мінімальної затрати енергії. Це означає, що на катоді будуть відновлюватися окиснені форми (катіони), котрі мають найбільший електродний потенціал, а на аноді будуть окиснюватися аніони (відновлені форми) з найменшим електродним потенціалом.

Розглянемо три особливості протікання *катодних процесів*.

1. Катіони металів, які мають більший стандартний потенціал, ніж у водню (від Cu^{2+} до Au^{3+}), при електролізі практично повністю відновлюються, іони водню у цьому випадку відновлюватися не будуть.

2. Катіони металів (від Li^+ до Al^{3+}), котрі мають невеликий стандартний електродний потенціал, не відновлюються на катоді, а відновлюються катіони H^+ .

3. Катіони металів, які мають стандартний електродний потенціал менший, ніж у H^+ , але більший, ніж у Al^{3+} , при електролізі на катоді відновлюються одночасно з катіонами водню H^+ .

При розгляданні *анодних процесів* розрізняють:

- а) електроліз з інертним анодом (анод не змінюється у процесі електролізу – графіт, вугілля, платина);
- б) електроліз з активним анодом (анод окиснюється при електролізі – **Cu, Zn, Cd, Ni**).

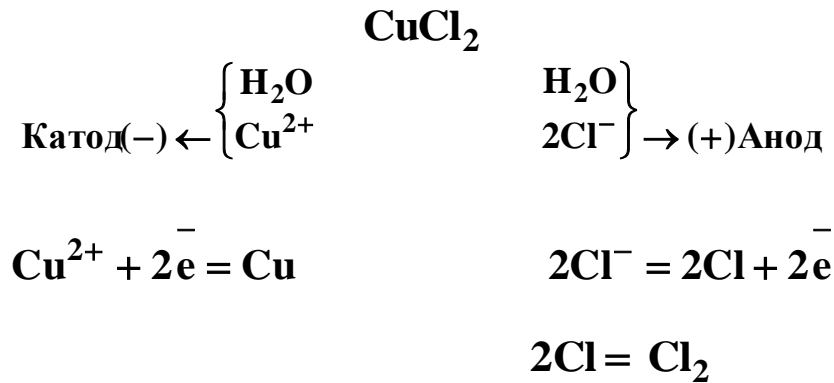
На інертному електроді в першу чергу окиснюються аніони безкисневих кислот (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CN^-), за винятком F^- , потім окиснюється вода й в останню чергу – аніони кисневмісних кислот (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- та ін.) і фторид-іони F^- .

Розглянемо кілька прикладів електролізу водних розчинів.

Приклад 1. Електроліз водного розчину CuCl_2 на інертних електродах.

У ряду напруг мідь знаходиться після водню, тому на катоді відновлюються іони Cu^{2+} і виділяється мідь. На аноді окиснюються хлорид-іони та виділяється вільний хлор.

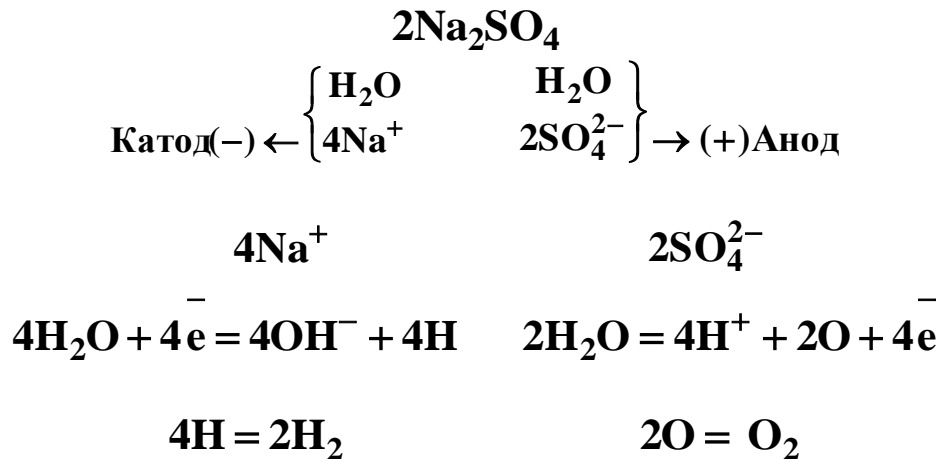
Схема електролізу розчину CuCl_2 :



Приклад 2. Електроліз водного розчину Na_2SO_4 з інертними електродами.

Оскільки натрій має невеликий стандартний електродний потенціал, то біля катода буде відбуватися виділення водню і накопичення іонів OH^- . Біля анода виділятиметься кисень і накопичуватимуться іони H^+ . У той же час у катодний простір будуть надходити іони Na^+ , а в анодний – іони SO_4^{2-} . Таким чином, розчин у всіх його частинах залишатиметься електронейтральним. У катодному просторі буде накопичуватися луг, а в анодному – кислота.

Схема електролізу розчину Na_2SO_4 :

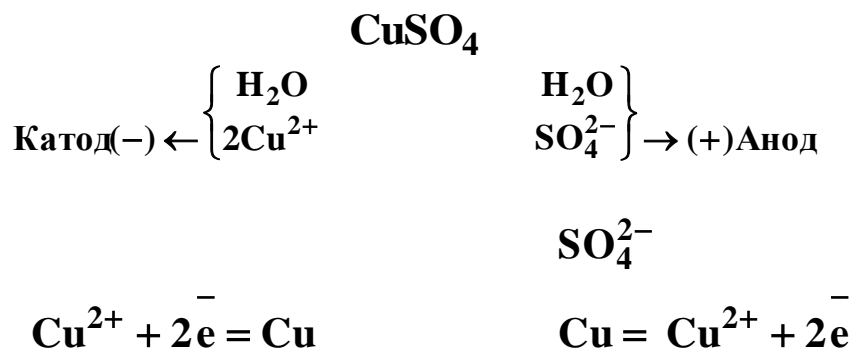


Приклад 3. Електроліз водного розчину CuSO_4 з мідним (розчинним) анодом.

Мідь порівняно з інертним електродом має більший потенціал, тому електрони від міді відніматиме джерело струму, а позитивні іони переходитимуть у розчин. Мідний анод розчинятиметься, іони Cu^{2+} переміщуватимуться до катода, там вони розряджатимуться, і

виділятиметься вільний метал. Кількість солі у розчині залишиться без зміни; скільки міді розчиниться на аноді, стільки ж виділиться її на катоді. Таким чином, електроліз у цьому випадку зводиться до розчинення металу анода і виділення його на катоді.

Схема електролізу розчину CuSO_4 :



Застосування електролізу в промисловості. Електроліз знаходить широке застосування в багатьох галузях промисловості.

У хімічній промисловості його використовують для добування багатьох речовин: кисню, водню, хлору, фтору, хлорної кислоти HClO_4 , перманганату калію KMnO_4 та інших неорганічних і органічних сполук.

У металургії електроліз застосовують для добування й очищення металів. Наприклад, електролізом водних розчинів солей добувають цинк, кадмій, нікель, олово, залізо. Цей метод широко використовують для добування металів з високим ступенем чистоти електролітичним очищенням технічних металів. Електролізом розплавів сполук добувають алюміній, магній, натрій та інші метали.

Для очищення технічних металів використовують метод електрорафінування, що базується на електролізі з розчинним анодом (див. приклад 3). Наприклад, зразок технічної міді, що підлягає очищенню, вміщують в електролізер з розчином CuSO_4 і підключають до нього позитивний полюс джерела струму; – мідь стає анодом. Як катод використовується очищена мідь. У ході електролізу технічна мідь (анод) окиснюється з утворенням катіонів Cu^{2+} , які переміщуються до катода й відновлюються. У результаті на катоді осаджується чистий метал (електролітична мідь).

Крім міді, методом електрорафінування очищають нікель, кобальт, кадмій, а електрорафінуванням у розплавах – алюміній і магній.

За допомогою електролізу наносять металеві захисні та декоративні покриття з хрому, нікелю, міді й інших металів. Ця галузь застосування електролізу називається *гальваностегією*. Електроліз також застосовують для виготовлення точних металевих копій виробів (*гальванопластика*).

Цей метод полягає у нанесенні на матриці шару металу, який потім відокремлюють.

Поляризація та деполяризація. При будь-якому процесі електролізу виникає ЕРС, яка напрямлена протилежно прикладеній зовні ЕРС. Це явище називається *поляризацією*.

Поляризація, зумовлена виникненням гальванічного елемента, називається *хімічною*. Наприклад, при електролізі водного розчину H_2SO_4 з платиновими електродами на катоді виділяється водень, а на аноді – кисень. Це приводить до того, що деяка кількість водню і кисню адсорбується на електродах, унаслідок чого утворюється гальванічний елемент



ЕРС якого напрямлена протилежно прикладеній.

Концентраційна поляризація виникає внаслідок того, що з часом концентрації електроліту в анодному і катодному просторі стають різними.

Наприклад, при електролізі розчину AgNO_3 із срібними електродами у прикатодному шарі концентрація іонів Ag^+ зменшується, а в прианодному шарі – збільшується. Якщо припинити пропускання струму від зовнішнього джерела, то в перший момент, поки концентрації не вирівняються, матимемо концентраційний гальванічний елемент. ЕРС цього елемента спрямована протилежно прикладеній ЕРС. У цьому легко переконатися, включивши у зовнішнє коло який-небудь вимірювальний прилад.

Виникнення поляризації при здійсненні електролізу потребує додаткового збільшення напруги або сили струму. Тому поляризацію зменшують шляхом *деполяризації*.

Існують різні способи зменшення поляризації електродів, але звести її до нуля неможливо. Наприклад, енергійним перемішуванням розчину можна значно послабити концентраційну поляризацію. Хімічну поляризацію зменшують додаванням речовин, які називаються деполяризаторами. Деполяризаторами можуть бути окисники (катодне виділення водню) і відновники (у випадку анодного виділення кисню).

Перенапруга. Явище поляризації приводить до того, що електроліз відбудеться тільки тоді, коли прикладена зовні напруга (E_p) буде більша від ЕРС електрохімічного елемента (E):

$$E_p > E.$$

$$\text{Тоді } E_p - E = \eta.$$

Величина η називається перенапругою і враховує поляризацію як катода, так і анода.

Наприклад, E акумулятора становить 12,0 В. Для того щоб зарядити акумулятор, зовні прикладають напругу $E_p = 13,6\text{В}$,

$$\eta = E_p - E = 13,6 - 12,0 = 1,6(\text{В}).$$

8. Закони Фарадея

Кількісна сторона електролізу ґрунтується на двох законах Фарадея, які можна записати загальною формулою

$$m = KIt = \frac{m_E}{F} It = \frac{m_E}{F} Q,$$

де m – маса окисненої або відновленої речовини, г;

m_E – еквівалентна маса виділеної речовини, г/моль;

Q – кількість кулонів електрики, що пройшла через електроліт,

Кл;

F – число Фарадея, $F=96500$ Кл/моль;

I – сила струму, А;

t – час проходження струму, с.

Величину $K = \frac{m_E}{F}$ називають *електрохімічним еквівалентом*

речовини: при пропусканні через електроліт 96500 Кл електрики окиснюється на аноді або відновлюється на катоді 1 еквівалент будь-якої речовини.

При електролізі різних електролітів однакові кількості електрики виділяють на електродах кількості речовин, що прямо пропорціональні їх еквівалентним масам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{E1}}{m_{E2}}; Q = \text{const}.$$

Під час електролізу часто виділяється речовини менше, ніж має бути за законами Фарадея. Це пов'язано з протіканням побічних чи паралельних реакцій. Тому введено поняття *вихід за струмом*

$$\eta = \frac{m_1}{m} \cdot 100\%,$$

де m_1 – маса речовини, добутої під час електролізу;

m – маса речовини, обчисленої за формулою.

Контрольні запитання та завдання

1. Який процес називають електролізом? Які процеси відбуваються при електролізі?

2. Назвіть можливі катодні процеси при електролізі водних розчинів електролітів.
3. Які анодні процеси можливі при електролізі водних розчинів електролітів?
4. Які процеси відбуваються при електролізі розчину $CuBr_2$ на інертних електродах?
5. Які процеси відбуваються при електролізі розчину K_2SO_4 з інертними електродами?
6. Які процеси відбуваються при електролізі розчину $ZnSO_4$ з цинковим анодом?
7. Як застосовують електроліз у промисловості?
8. Яке явище називають поляризацією? Чим обумовлена хімічна і концентраційна поляризація?
9. Що являє собою деполяризація? Як зменшують поляризацію?
10. Що розуміють під перенапругою?
11. На чому ґрунтується кількісна сторона електролізу?
12. Яка кількість речовини окиснюється чи відновлюється на електродах при проходженні крізь електроліт 96500 Кл електрики?
13. Що являє собою вихід за струмом?
14. Струм силою 2,5 А, який проходить крізь розчин електроліту, за 30 хв виділяє на електроді 2,77 г металу. Знайдіть еквівалентну масу металу.
15. Струм силою 6 А пропускали через водний розчин H_2SO_4 протягом 1,5 год. Обчисліть масу води, що розклалася, й об'єми водню і кисню, які виділилися (умови нормальні).

Частина 3 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

План

- 1. Поняття про корозію металів.**
- 2. Види корозійних пошкоджень.**
- 3. Класифікація корозійних процесів.**
- 4. Захист від корозії.**

1. Поняття про корозію металів

Руйнування металів, яке настає внаслідок взаємодії їх із зовнішнім середовищем, називають *корозією*.

З точки зору хімії корозія металів – це гетерогенний необоротний окисно-відновний процес, котрий приводить до переходу металів із чистого стану в сполуки. Продукти корозії (оксиди, сульфіді, карбонати, сульфати та ін.) – стійкі сполуки, які мають властивості, відмінні від властивостей металів. Але ж саме фізичні властивості (твердість, пружність, пластичність, електричні та магнітні властивості) роблять метали придатними до використання як конструкційний матеріал для виготовлення предметів побуту, знарядь праці, машин. Отже, корозія рано чи пізно руйнує металеві предмети.

Найбільше від корозії страждають залізо і його сплави. Понад чверть всієї продукції чорної металургії використовується на відшкодування збитків, які завдає корозія. Великі втрати й інших металів – щорічно біля 10% всього виробництва металів витрачається на їх поновлення.

Але шкода, яку завдає корозія, не зводиться тільки до втрат металу внаслідок його окиснення. Корозія розповсюджується на поверхні металу не рівномірно, а концентрується на окремих ділянках і, пошкоджучи порівняно невеликі кількості металу, робить великі предмети непридатними для використання. Достатньо виникнути невеликому отвору в трубі, паровому котлі чи хімічній установці – і всі вони відразу стають непридатним, їх потрібно замінювати або ремонтувати. Істотні й непрямі (екологічні та економічні) збитки, спричинені корозією. До них належать, наприклад, витікання нафти і газу з трубопроводів, зруйнованих корозією, а також псування харчових продуктів унаслідок корозії тари та ін. Без перебільшення можна сказати, що корозія завдає великої шкоди народному господарству.

2. Види корозійних пошкоджень

Корозія руйнує метал різними способами (рис. 4). Часто вона майже рівномірно роз'їдає поверхню металевого предмета (рис. 4.1, 4.2) – на ній виникає порівняно рівномірна оксидна плівка, поверхня стає мікроскопічно шорсткою, але макроскопічно залишається рівною, з невеликими заглибленнями. Корозія такого виду найменш небезпечна. У таких випадках руйнування набуває небезпечних розмірів лише тоді, коли кількість окисненого металу стане відчутною стосовно до всієї маси металу, що відбувається досить рідко.

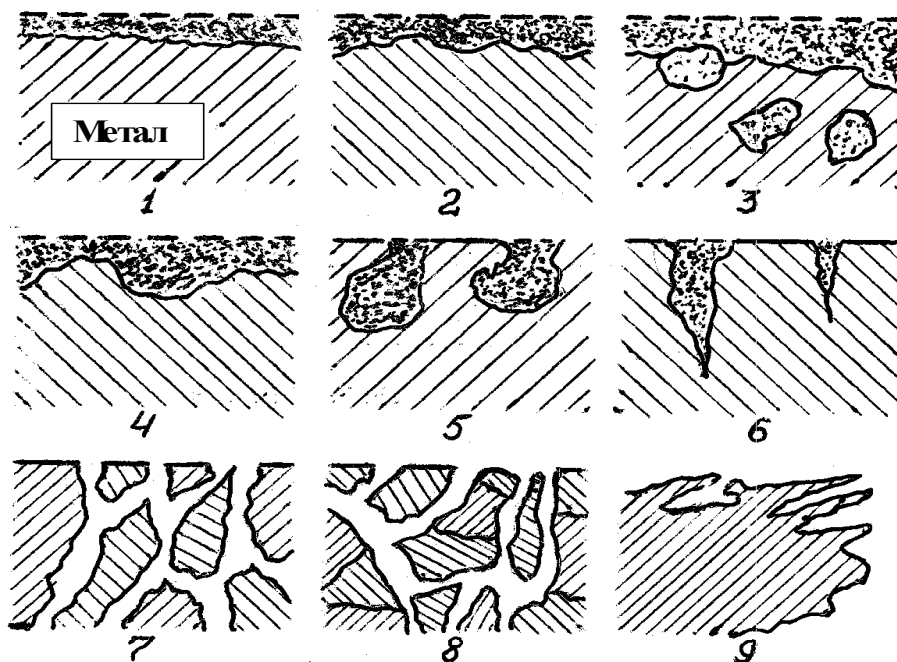


Рис. 4. Види корозійних пошкоджень

Більш шкідлива корозія, котра руйнує окремі ділянки поверхні й утворює на ній «виразки» у вигляді заглибин, які можуть не з'єднуватися між собою (рис. 4.3 – 4.5), або створює маленькі на вигляд уражені ділянки, котрі проникають далеко у глибину в окремих точках (рис. 4.6). Такий вид корозії можна спостерігати у забрудненому повітрі великих міст.

Дуже небезпечна корозія, що проникає в глибину металу на межі кристалітів. Металеві предмети складаються з мікроскопічно маленьких кристалітів, які зв'язані разом тонкими міжкристалітними шарами. Якщо корозія уражає ділянки між зернами кристалітів (міжкристалітна корозія), то окиснення вже порівняно малої кількості металу може викликати значне руйнування (розпад кристалітів) і зробити непридатним металевий предмет

(рис. 4.7). Міжкристалітна корозія може розповсюджуватися з одного кристаліту на інші, утворюючи на них щілини (рис. 4.8). Унаслідок міжкристалітної корозії може відшаровуватися поверхня металу, в результаті чого він розтріскується – так зване корозійне розтріскування (рис. 4.9).

3. Класифікація корозійних процесів

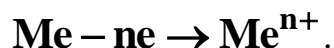
Залежно від механізму проходження розрізняють хімічну, біологічну та електрохімічну корозію.

Хімічна корозія – це процес руйнування металів у середовищах, які не проводять електричний струм. Такими середовищами є гази при високій температурі, деякі органічні рідини (нафта, бензин та ін.). Хімічна корозія – це, по суті, хімічна взаємодія металу з агресивними складовими частинами середовища.

Біологічна корозія спричиняється різними мікроорганізмами, котрі використовують метал як поживне середовище або виділяють продукти, що руйнують метал.

У рідинах, які проводять електричний струм, відбувається **електрохімічна корозія**. Звичайно поверхня металу неоднорідна, що зумовлюється наявністю сторонніх домішок (забруднень), чергуванням кристалітних зерен металу з інтерметалічними сполуками або іншими структурними складовими частинами сплавів. Унаслідок цього на поверхні металу утворюється велика кількість мікрогальванічних елементів, у яких зерна металу слугують одним з електродів, а зерна домішок – другим.

Якщо метал знаходиться у розчині електроліту, то в результаті роботи мікрогальванічних елементів відбувається процес електрохімічної корозії. При цьому на анодних ділянках метал окиснюється і його іони переходять у розчин:

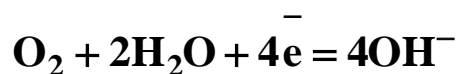


На катодних ділянках відбувається відновлення іонів водню або інших окисників.

Найважливіші окисники, котрі знаходяться у воді і спричиняють корозію, – розчинений кисень повітря та іони Гідрогену.

Розглянемо, які метали можуть бути окиснені розчиненим у воді киснем, а які – іонами Гідрогену.

Електродний потенціал процесу відновлення кисню

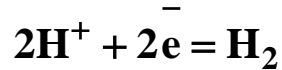


у нейтральному середовищі становить

$$\varphi_{\text{O}_2;\text{H}_2\text{O}|\text{OH}^-} = 0,815\text{В}.$$

Отже, розчинений у воді кисень може окиснити ті метали, потенціал яких менший ніж 0,8 В; ці метали розміщені від початку ряду напруг до аргентума.

Електродний потенціал процесу відновлення іонів Гідрогену



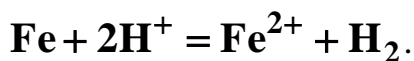
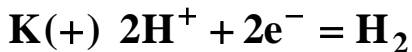
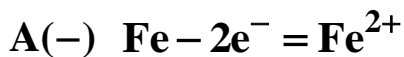
у нейтральному середовищі дорівнює

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = -0,41\text{В}.$$

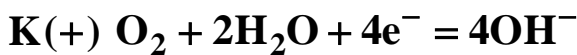
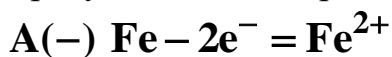
Отже, іони Гідрогену H^+ , що знаходяться у воді, можуть окиснити тільки ті метали, потенціал яких менший ніж $-0,41$ В; це метали від початку ряду напруг до кадмію.

Швидкість електрохімічної корозії металів залежить як від чистоти й природи кородованого металу, стану його поверхні, зовнішніх та внутрішніх напруг у металі, так і від складу електроліту, який оточує метал (рН середовища, концентрація O_2 , наявність іонів Cl^- , Br^- , CN^- та ін., що зв'язують іони металу в комплекси і підвищують електропровідність електроліту).

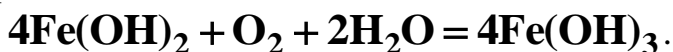
Як приклад розглянемо реакції, що відбуваються під час електрохімічної корозії заліза. Якщо корозія відбувається в розчині кислоти ($\text{pH} < 7$), то наявні такі реакції:



Корозія заліза у нейтральному або лужному середовищі характеризується такими реакціями:



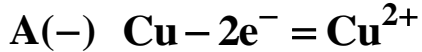
Ферум (III) гідроксид, що утворюється, легко окиснюється киснем повітря



Продукт корозії заліза – буро іржа – є складною сумішшю гідроксидів заліза (II) і заліза (III), продуктів їх розкладання й взаємодії з оксидом вуглецю (IV) та іншими речовинами навколишнього середовища.

Метали, які мають позитивний стандартний потенціал, піддаються корозії тільки за участю кисню в усіх середовищах.

Наприклад, процес корозії міді у середовищі з будь-якою кислотністю відбувається згідно з такими рівняннями:



Електрохімічна корозія має багато різновидів. Найбільш характерні з них – *атмосферна, ґрунтова, підводна, електрична*.

Атмосферна корозія відбувається у вологому середовищі при звичайній температурі. Це зумовлено тим, що в атмосферному повітрі поверхня металу вкрита плівкою води з розчиненими в ній газами O_2 , H_2 , CO_2 , SO_2 та пилоподібними речовинами. Утворюється середовище, яке проводить електричний струм. Атмосферна корозія збільшується з підвищенням вологості повітря і шорсткості поверхні металу.

Ґрунтової корозії зазнають газо-, водо- та нафтопроводи, різні металеві конструкції. Особливо корозійноактивні ґрунти з високою вологістю, кислотністю й електричною провідністю.

Підводна корозія також завдає великої шкоди, особливо інтенсивно вона відбувається на межі «волога – повітря».

Електрична корозія відбувається під дією блукаючого струму, джерелами якого є лінії електропередач, електричні залізничні дороги, різні електроустановки. Під дією блукаючого струму на металевих предметах, що знаходяться у землі, з'являються катодні та анодні ділянки. Ступінь корозійного руйнування залежить від сили блукаючого струму. Установлено, що струм силою в 1 А, який проходить по металевій споруді протягом року, може розкласти на анодних зонах 9 кг заліза, 11 кг міді, 34 кг свинцю.

4. Захист від корозії

У техніці найчастіше застосовуються такі методи боротьби з корозією.

Легування металів. Виготовляють сплави з підвищеною корозійною стійкістю. Для цього у сплави вводять різні домішки. Так, корозійну стійкість сталі можна підвищити введенням хрому, нікелю, молібдену. Корозійна стійкість міді зростає при додаванні берилію та алюмінію.

Корозійну стійкість алюмінію підвищують легувальними домішками молібдену, хрому або нікелю.

Нанесення покриттів. Широко застосовують різноманітні захисні покриття – неметалеві й металеві. До перших належать різні масла, лаки, фарби, емалі та полімери. Вони добре захищають метал лише у тому випадку, коли повністю ізолюють його поверхню від зовнішнього середовища.

Як металеві захисні покриття використовують цинк, кадмій, олово, свинець, нікель, мідь, срібло, золото, платину. За місцем цих металів у гальванічній парі з металом, який захищають, розрізняють анодні та катодні покриття.

До анодних покриттів належать метали, нормальний потенціал яких має менше алгебраїчне значення, ніж у металу, котрий захищають (покриття більш активними металами).

Так, для заліза як анодне покриття найбільш часто застосовують цинк. З оцинкованого заліза виготовляють покрівельні листи, відра, водостічні труби. Залізо, покрите цинком, більш стійке проти корозії не тільки тому, що його поверхня ізолювана від зовнішнього середовища цинком, але й тому, що при пошкодженні суцільності покриття виникає гальванічний елемент із залізним і цинковим електродами. При цьому окиснюватися буде цинк, а не залізо (див. рис. 5, а).

До катодних покриттів належать менш активні метали, тобто метали з більш високим значенням алгебраїчної величини нормальних електродних потенціалів. Такими металами для заліза можуть бути олово, свинець, нікель, мідь, срібло, платина.

На практиці найчастіше як катодне покриття для заліза використовується олово (біла жерсть). Залізо, покрите оловом, називають лудженим. Олово надійно захищає залізо від корозії, але при пошкодженні суцільності катодного покриття менш активний метал (олово) за рахунок роботи гальванічної пари сприяє корозії заліза (див. рис. 5, б).

Хімічні методи захисту. Змінюють склад корозійного середовища виведенням або зменшенням концентрації окисників й інших речовин, що сприяють окисненню, а також уведенням у середовище спеціальних речовин – інгібіторів корозії. Цей метод застосовують лише в тому випадку, коли корозійне середовище має невеликий і сталий об'єм.

Інгібітори сповільнюють процес руйнування металу внаслідок утворення на його поверхні важкорозчинної сполуки (оксиду, фосфату, силікату) чи адсорбції на поверхні металу (уротропін, діетиламін, тіосечовина). В усіх випадках утруднюється доступ окисника до поверхні металу, який захищають.

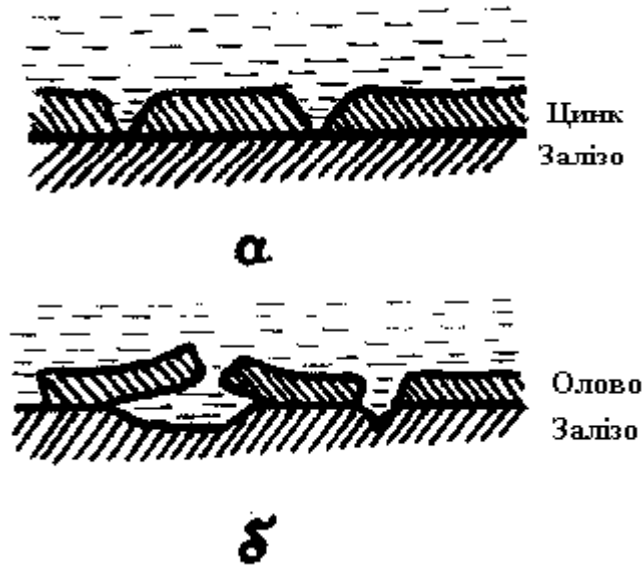


Рис. 5. Корозія на місці пошкодження металевого покриття

Електрохімічні методи захисту. Суть їх полягає в тому, що метал, який захищають, піддають катодній поляризації. Якщо з'єднати захищувану конструкцію зі стороннім, більш негативним електродом, то виникне катодна поляризація. Такий захист називається **протекторним**, а приєднаний до конструкції електрод – **протектором**. Як протектор звичайно застосовують сплав магнію із цинком і алюмінієм (рис. 6). При такому способі захисту два метали утворюють електрохімічний ланцюг: метал основного устаткування захищений за рахунок процесу окиснення (розчинення) протектора.

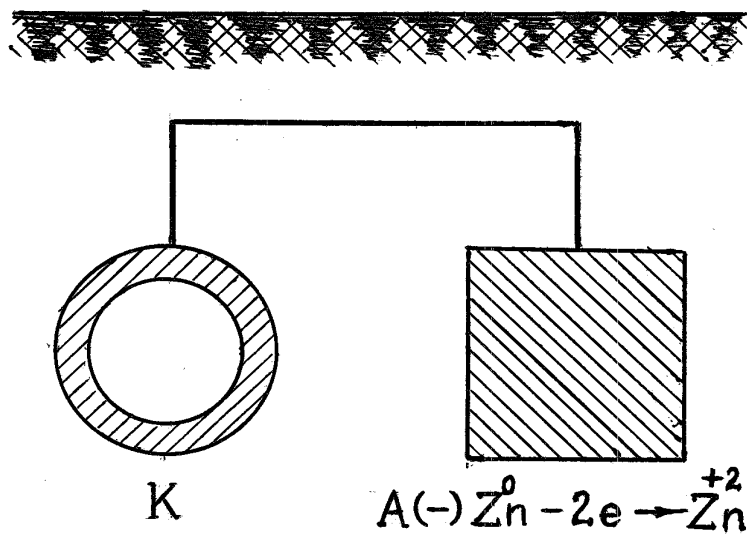


Рис. 6. Схема протекторного захисту

Катодної поляризації металевої конструкції можна досягти також за допомогою зовнішнього джерела струму. Такий захист називається *катодним*. Конструкцію, яку захищають від корозії, приєднують до

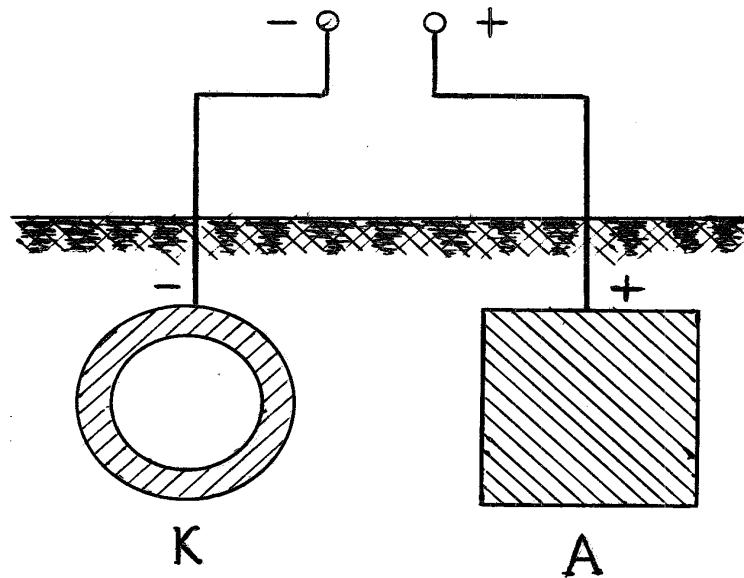


Рис. 7. Схема катодного захисту

негативного полюса джерела електричної енергії, і вона стає катодом, а до позитивного джерела підключають допоміжний метал, який розташований у тому самому середовищі (рис. 7). Поверхня основного металу буде захищеною (на ній відновлюватимуться окисники з навколишнього середовища), а допоміжний метал окиснюватиметься.

Контрольні запитання

1. Який процес називають корозією металів?
2. Чому шкідлива корозія?
3. Які існують види корозійних пошкоджень?
4. Як класифікують корозійні процеси?
5. Як відбувається електрохімічна корозія?
6. Які метали можуть бути окиснені киснем та іонами H^+ у нейтральному водному розчині? Чому?
7. Які види електрохімічної корозії найбільш характерні?
8. Які методи боротьби з корозією застосовуються найчастіше?
9. У чому полягає захист металів від корозії: неметалеві та металеві покриття, інгібітори, електрохімічні методи?
10. Який процес відбувається при електрохімічній корозії металевої пластинки, вкритої цинком і зануреної у розведений розчин кислоти?

11. Який процес відбувається при електрохімічній корозії металеві пластинки, вкритої оловом та зануреної у розведений розчин кислоти?

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Глинка Н.Л. Загальна хімія / Н.Л. Глинка. – К.: Вища школа, 1976. – 704 с.
2. Загальна хімія / В.В. Григор'єва [та ін.]. – К.: Вища школа, 1991. – 431 с.
3. Кириченко В.І. Загальна хімія / В.І. Кириченко. – К.: Вища школа, 2005. – 639 с.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 1998. – 743 с.
5. Хомченко І.Г. Загальна хімія / І.Г. Хомченко. – К.: Вища школа, 1993. – 424 с.
6. Хімія: посібник для вступників до вузів / В.В. Сухан, Т.В. Табенський, А.Й. Капустян, В.Г. Горлач. – К.: Либідь, 1993. – 408 с.

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| Розчини | 3 |
| Частина 1. Розчини неелектролітів | 3 |
| Частина 2. Розчини електролітів | 10 |
| Дисперсні системи | 17 |
| Електрохімічні процеси | 22 |
| Частина 1. Окисно-відновні реакції | 22 |
| Частина 2. Хімічні джерела електричної енергії. Електроліз | 29 |
| Частина 3. Корозія металів | 46 |
| Використана література | 55 |

Стороженко Дмитро Олексійович
Бунякіна Наталія Володимирівна
Об'єдкова Оксана Андріївна
Дрючко Олександр Григорович

КУРС ЛЕКЦІЙ З ДИСЦИПЛІНИ
«ХІМІЯ» ДЛЯ СТУДЕНТІВ УСІХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ
І ФОРМ НАВЧАННЯ
Частина 2

Комп'ютерна верстка Н.В. Бунякіна, О.А. Об'єдкова
Редактор Я.В. Новічкова

Друк RISO

Обл. – вид. арк.

Поліграфцентр
Полтавського національного технічного університету
імені Юрія Кондратюка
36601, м. Полтава, Першотравневий просп., 24
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої
продукції

Серія ДК № 3130 від 06.03.2008

Віддруковано з оригінал-макета поліграфцентру ПолтНТУ