

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського
«Харківський авіаційний інститут»

М. І. Захарченко, В. В. Середенко

ХІМІЯ

ЧАСТИНА 2

БУДОВА РЕЧОВИН І ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ЯВИЩА

Навчальний посібник

Харків «ХАІ» 2019

УДК 543 (075.8)
3-38

Рецензенти: д-р хім. наук, проф. І. М. В'юнник,
канд. хім. наук, доц. М. В. Бондарев

Захарченко, М. І.

3-38 Хімія [Текст]: навч. посібник. У 2 ч. Ч. 2. Будова речовин і електрохімічні явища / М. І. Захарченко, В. В. Середенко. – Харків : Нац. аерокосм. ун-т ім. М. Є. Жуковського «Харків. авіац. ін-т», 2019. – 88 с.

ISBN 978-966-662-679-3

Викладено основні положення стосовно будови речовин та їх реакційної здатності. Описано електрохімічні явища, корозію металів і сплавів, методи захисту від корозії. Наведено приклади термодинамічних розрахунків процесів, що відбуваються при роботі гальванічних елементів і мають місце при корозії металів.

Для студентів технічних вузів, що вивчають курс «Хімія». Може бути корисним для викладачів, а також для самостійного вивчення курсу студентами.

Іл. 27. Табл. 15. Бібліогр.: 10 назв

УДК 543 (075.8)

ISBN 978-966-662-679-3

© Захарченко М. І., Середенко В. В., 2019
© Національний аерокосмічний
університет ім. М. Є. Жуковського
«Харківський авіаційний інститут», 2019

ЗМІСТ

Глава I БУДОВА І РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ РЕЧОВИН.....	4
1.1 Будова атомів хімічних елементів.....	4
1.1.1 Квантово-механічна теорія будови атомів.....	4
1.1.2 Квантові числа.....	8
1.1.3 Будова багатоелектронних атомів.....	11
1.2 Періодичний закон Д. І. Менделєєва.....	13
1.3 Будова молекул хімічних сполук. Хімічний зв'язок.....	17
1.3.1 Погляди на утворення ковалентного зв'язку.....	17
1.3.2 Властивості ковалентних зв'язків.....	20
1.3.3 Іонний зв'язок і іонні решітки сполук.....	29
1.3.4 Міжмолекулярні взаємодії.....	31
1.3.5 Водневий зв'язок.....	33
1.3.6 Металевий зв'язок.....	34
1.3.7 Хімічні зв'язки в комплексних сполуках (КС), їх склад і особливості властивостей.....	36
Глава 2 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ЯВИЩА.....	46
2.1 Хімічні джерела струму (ХДС).....	46
2.1.1 Механізм виникнення електродних потенціалів металів у ХДС.....	46
2.1.2 Гальванічні елементи.....	52
2.1.3 Акумулятори.....	56
2.1.4 Паливні елементи.....	59
2.2 Електроліз.....	61
2.2.1 Закони Фарадея для електролізу.....	61
2.2.2 Хімічні процеси на електродах при електролізі.....	63
Глава 3 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ.....	69
3.1 Види корозії. Механізм корозії металів і сплавів.....	69
3.2 Методи захисту металів і сплавів від корозії.....	77
Контрольні запитання.....	85
БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК.....	87

Глава I БУДОВА І РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ РЕЧОВИН

1.1 Будова атомів хімічних елементів

1.1.1 Квантово-механічна теорія будови атомів

Сучасна теорія будови атомів основана на законах квантової механіки і називається *квантово-механічною*. Теорія розроблена видатними вченими – М. Планком, Н. Бором, Луї де Бройлем, В. Гейзенбергом, Е. Шредінгером. Закони квантової механіки застосовують для опису об'єктів атомного рівня – атомів, електронів, ядер, іонів, молекул. Теорія базується на описаних нижче фундаментальних принципах і положеннях.

Корпускулярно-хвильовий дуалізм (подвійність) властивостей об'єктів мікросвіту

У доквантовій, класичній теорії частинки і хвилі розглядалися зовсім ізолювано. Кожному з цих об'єктів приписували свої специфічні властивості і характеристики: наприклад, обмежена протяжність у просторі, маса, швидкість і енергія – для частинок (корпускул); довжина хвилі, частота і амплітуда коливання – для хвилі. Однак дослідні дані показали, що частинкам речовини притаманні не тільки корпускулярні, але і хвильові властивості, нехтувати якими для мікрочастинок не можна. У 1924 р. французький фізик Луї де Бройль висловив ідею про подвійності властивостей об'єктів мікросвіту. Відомі рівняння Планка для енергії (E) фотонів:

$$E = h\nu, \quad (1.1)$$

де h – постійна Планка, ν – частота випромінювання; E – Ейнштейна (зв'язок енергії (E) і маси (m) частинок):

$$E = mc^2, \quad (1.2)$$

де c – швидкість світла у вакуумі.

Прирівнявши праві частини рівнянь (1.1) і (1.2), можна знайти довжину хвилі (λ) випромінювання:

$$\lambda = c/\nu \quad (1.3)$$

або ж

$$\lambda = h/(mc). \quad (1.4)$$

Якщо частинка рухається зі швидкістю $u \ll c$, отримаємо

$$\lambda = h/(mu) \quad (1.5)$$

чи

$$\lambda = h/p, \quad (1.6)$$

де p – імпульс частинок.

Рівняння (1.4) – (1.6) називають рівнянням Луї де Бройля (головні рівняння корпускулярно-хвильового дуалізму). З рівнянь випливає, що частинці з масою m , що рухається зі швидкістю u , відповідає хвиля довжиною λ , тобто хвильові і корпускулярні властивості взаємопов'язані. Ідеї Луї де Бройля експериментально підтверджені в 1927 р, коли були виявлені у електронів як хвильові (дифракція, інтерференція), так і корпускулярні властивості (тиск на перешкоду, Комптон-ефект). Наприклад, дифракцію електронів на кристалічних тілах використовують для визначення структури кристалів за методом Лауе.

Принцип невизначеності Гейзенберга

У 1927 році німецький вчений В. Гейзенберг сформулював принцип невизначеності: неможливо одночасно абсолютно точно визначити координати й імпульс мікрочастинок. Якщо електрон розглядають у тривимірному просторі з набором координат x, y, z і складових імпульсу p_x, p_y, p_z , то принцип невизначеності виражений рівнянням

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar \quad (\hbar = h / 2\pi), \quad (1.7)$$

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar, \quad (1.8)$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar. \quad (1.9)$$

Дійсно, з рівняння (1.7) випливає, що якщо $\Delta x \rightarrow 0$ (точне визначення координати x частки), то $\Delta p_x \rightarrow +\infty$ (розкид складової імпульсу на вісь x до нескінченності). І навпаки, якщо $\Delta p_x \rightarrow 0$, то $\Delta x \rightarrow +\infty$ (розкид складової координати на вісь x до нескінченності).

Класична планетарна модель будови атома суперечить принципу невизначеності Гейзенберга, так як орбіта атома означає, що в будь-який момент часу можна точно визначити координати, й імпульс електронів. Квантова механіка оперує імовірнісними величинами, а замість терміна орбіта вводять поняття *атомна орбіталь (АО)* – область простору, в якій ймовірність знаходження електрона максимальна (зазвичай $\gg 90\%$). Відомі види АО – s-, p-, d-, f- (рис 1.1), що характеризуються різною симетрією. Орбіталі, що мають сферичну симетрію, називаються s-орбіталями, а мають вигляд гантелей з осью симетрії, p-орбіталями. Більш складний вид мають d- і f-орбіталі.

Фундаментальне рівняння квантової механіки – рівняння Шредінгера

Розрахунки в квантовій механіці виконують на основі запропонованого в 1926 р. австрійським вченим Е. Шредінгером рівняння, яке є математичним описом електронної будови атома у тривимірному просторі і в квантовій

механіці відіграє роль постулату, як закони Ньютона в класичній. У найпростішому випадку рівняння Шредінгера може бути записано у вигляді

$$\frac{\delta^2 \psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U)\psi = 0, \quad (1.10)$$

де h – постійна Планка; m – маса частинок; E – повна енергія системи; U – потенційна енергія частинки; x, y, z – координати частинки в тривимірному просторі; ψ (пси) – хвильова функція; $\frac{\delta^2 \psi}{\delta x^2}, \frac{\delta^2 \psi}{\delta y^2}, \frac{\delta^2 \psi}{\delta z^2}$ – другі похідні хвильової функції по координатах x, y, z .

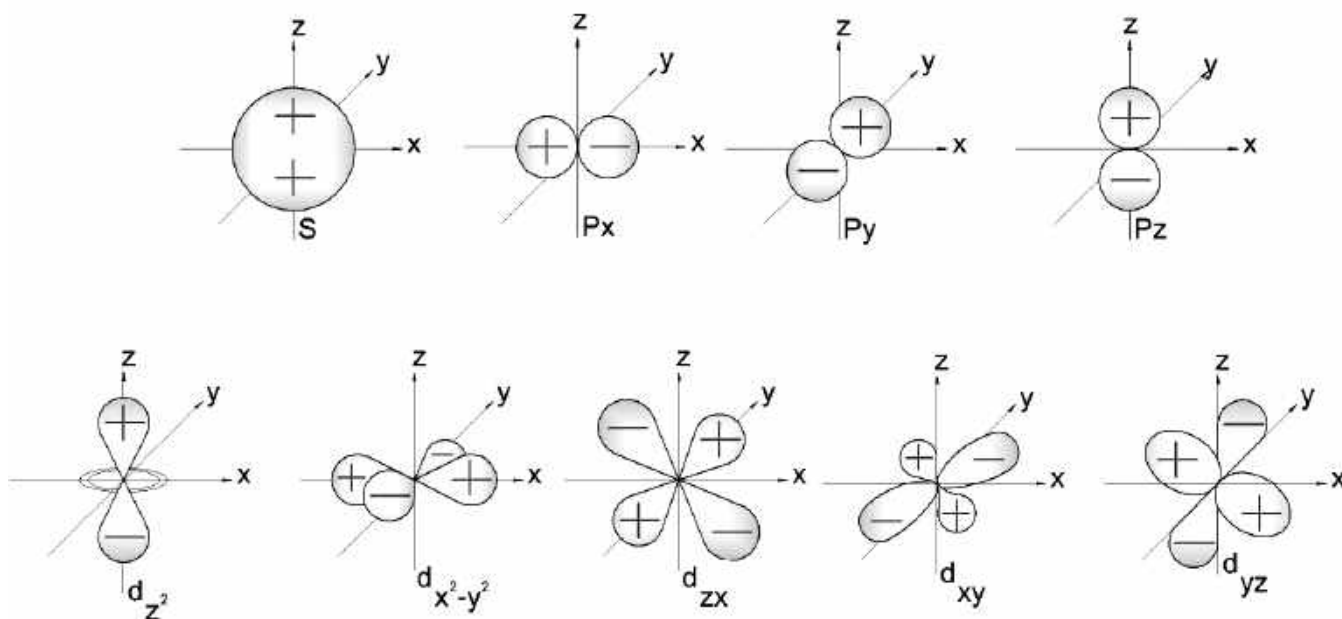


Рис 1.1. Схема просторового розташування s-, p- і d-орбіталей

Зазвичай це рівняння записують, скорочено позначивши суму трьох похідних по x, y, z :

$$\nabla^2 = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}. \quad (1.11)$$

Символ ∇^2 (набла квадрат) називається оператором Лапласа і позначає, що величину, перед якою він стоїть, потрібно двічі продиференціювати по x, y і z , а результати скласти. З урахуванням (1.11) рівняння Шредінгера прийме вигляд

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U)\psi = 0. \quad (1.12)$$

Хвильова функція ψ в загальному випадку може бути величиною комплексною і не мати фізичного сенсу. Але квадрат її модуля ($|\psi|^2$) визначає ймовірність знаходження частинки в одиничному обсязі простору:

$$|\psi|^2 = \omega, \quad (1.13)$$

де ω – щільність ймовірності подій.

Чим більше величина $|\psi|^2$, тим більша ймовірність знаходження частинки (наприклад, електрона) у цій області простору. Визначивши вірогідну функцію ψ , можна оцінити величину $|\psi|^2 dv$ – ймовірність знаходження електрона в обсязі простору dv , оточуюче атомне ядро. Зрозуміло, що

$$\int_v |\psi|^2 dv = 1 \quad (1.14)$$

в припущенні, що частка існує і перебуває де-небудь у цьому просторі, хоча і не знаємо точно її координат. Рівняння (1.14) називається умовою нормування хвильової функції. Будь-яка хвильова функція, що отримується після розв'язання рівняння Шредінгера, повинна бути нормована, тобто задовольняти умові нормування.

Для прикладу на рис 1.2 показаний вид хвильових функцій ψ в атомі водню для стану з найменшою енергією (r – відстань від ядра атома).

Найбільш важливе значення має вид функції $4\pi r^2 \psi^2$, яка визначає ймовірність знаходження електрона в деякому сферичному шарі ($4\pi r^2$ – поверхню сфери з радіусом r) на відстані r . Максимум цієї функції (рис 1.2) для електрона з найменшою енергією перебувати на відстані борівського радіуса від ядра.

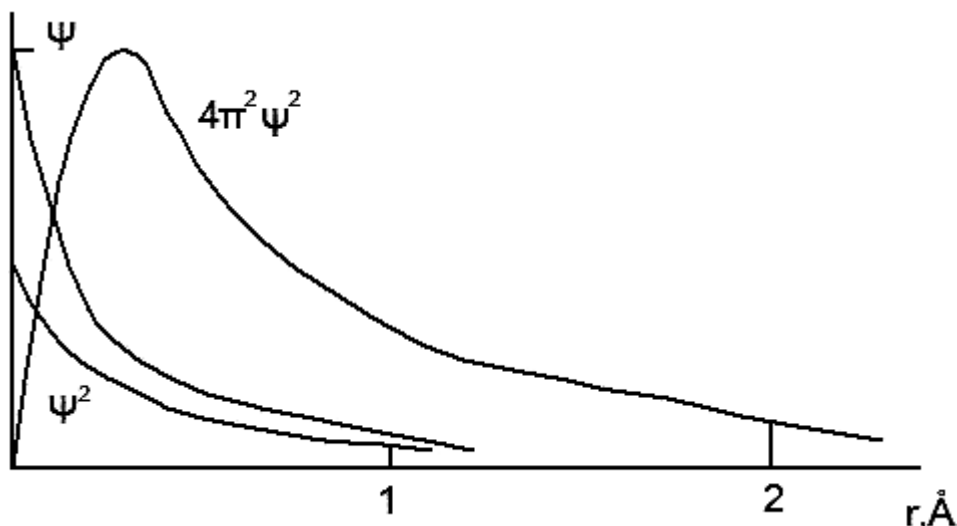


Рис 1.2. Хвильові функції електрона в атомі водню для стану з найменшою енергією

Особливості рівняння Шредінгера:

– має рішення тільки при деяких певних дискретних значеннях енергії електрона;

– складність вирішення рівняння для багатоелектронних атомів. В наш час рівняння має точні рішення тільки для атома водню і гідрогеноподібних систем, тобто одноелектронних атомів, наприклад He^+ , Li^{2+} і т. д.

1.1.2 Квантові числа

Вирішуючи рівняння Шредінгера, отримуємо набір енергетичних характеристик стану електрона в атомі, тобто систему квантових чисел, що характеризують енергію електрона в атомі залежно від тих чи інших факторів.

Квантова механіка розглядає тільки дискретні, тобто переривчасті значення енергії. Відомі чотири квантових числа: n – головне, l – орбітальне, m_l – магнітне, m_s – спінове.

Головне квантове число n характеризує енергію електронів залежно від розмірів електронних хмар. Енергія електрона залежить від відстані електрона від ядра. Тому головне квантове число визначає розташування електрона на тому чи іншому енергетичному рівні (квантовому шарі) і змінюється в межах від 1, .. + ∞ (крок зміни – одиниця). При $n = 1$ електрон перебуває на першому енергетичному рівні з найменшою повною енергією.

Енергетичні рівні атома позначають прописними буквами згідно зі схемою:

значення n	1	2	3	4	5.
позначення	K	L	M	N	Q.

Кількість електронів на енергетичному рівні визначають за формулою

$$z_{\text{рівн}} = 2n^2. \quad (1.15)$$

Максимальне значення n вказує на приналежність атома до того чи іншого періоду в таблиці Д. І. Менделєєва. У періодичної системи відомі сім енергетичних рівнів з $n_{\text{max}} = 7$.

Орбітальне квантове число (l) характеризує енергію електрона в залежності від наявності в атомах енергетичних підрівнів з різною формою атомних орбіталей і визначає орбітальний момент кількості руху (M) електрона:

$$M = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (1.16)$$

Орбітальне квантове число може приймати значення від 0 до $(n - 1)$, енергетичні підрівні позначають буквами згідно зі схемою:

значення l	0	1	2	3	4	5
позначення	s	p	d	f	g	h

Електрони, орбітальне квантове число яких дорівнює нулю, називаються s-електронами; одиниці – p-; двійці – d-, трійці – f- і т. д.

Наприклад, якщо $n = 2$, то орбітальне квантове число може приймати значення $l = 0; 1$, тобто на другому енергетичному рівні знаходяться s- і p-підрівні.

Максимальну кількість електронів на підрівні ($Z_{\text{підрівн}}$) визначають за формулою

$$Z_{\text{підрівн}} = 2(2l + 1), \quad (1.17)$$

де l – орбітальне квантове число.

Магнітне квантове число (m_l) характеризує енергію електронів залежно від орієнтації АО в електричних або магнітних полях, коли спостерігається розщеплення атомних спектральних ліній на тонкі складові (ефекти Штарка і Зеемана). Магнітне квантове число приймає цілочисельні значення в межах $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$, і якщо $l = 1$ ($p - AO$), то отримаємо три орієнтації p-орбіталей в просторі зі значеннями $m_l: -1, 0, +1$, тобто p_x, p_y, p_z – атомні орбіталі (рис. 1.3)

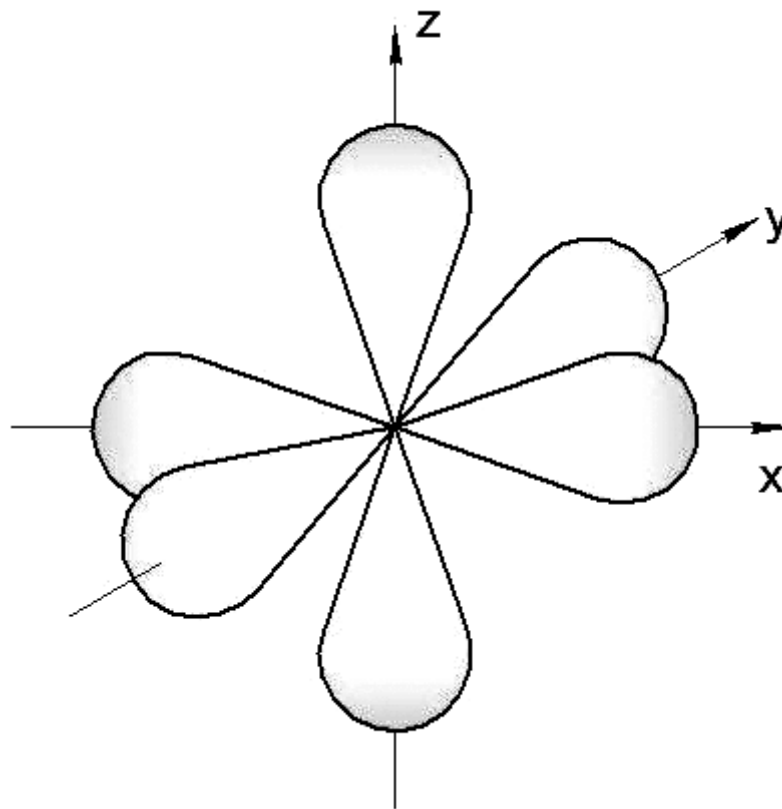


Рис. 1.3. Розташування p-орбіталей у просторі

У табл. 1.1 показано, що кількість АО визначається кількістю значень магнітного квантового числа.

Таблиця 1.1

Число і тип орбіталей залежно від величин орбітального і магнітного квантових чисел

l	m_l	Орбіталі	Число орбіталей
0	0	s	1
1	+1, 0, -1	p	3
2	+2, +1, 0, -1, -2	d	5
3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	f	7

Спінове квантове число (m_s) характеризує власний момент кількості руху електрона. Ця властивість електрона отримала назву *спін*.

Число m_s може приймати два значення: $+1/2$ і $-1/2$. Позитивне і негативне значення спіну пов'язані з його напрямком. Оскільки спін – величина векторна, його умовно позначають стрілкою, спрямованою уверх \uparrow або вниз \downarrow . Електрони, що мають однаковий напрямок спіну, називаються паралельними, протилежний – антипаралельними.

Отже, стан електронів у атомах повністю характеризується чотирма квантовими числами: n , l , m_l , m_s .

Елементарний стан електрона в атомі з набором усіх квантових чисел називають квантовим осередком і умовно позначають \square . Набір комірок для чотирьох енергетичних рівнів (електронно-графічний трафарет будови атома) показано на рис. 1.4.

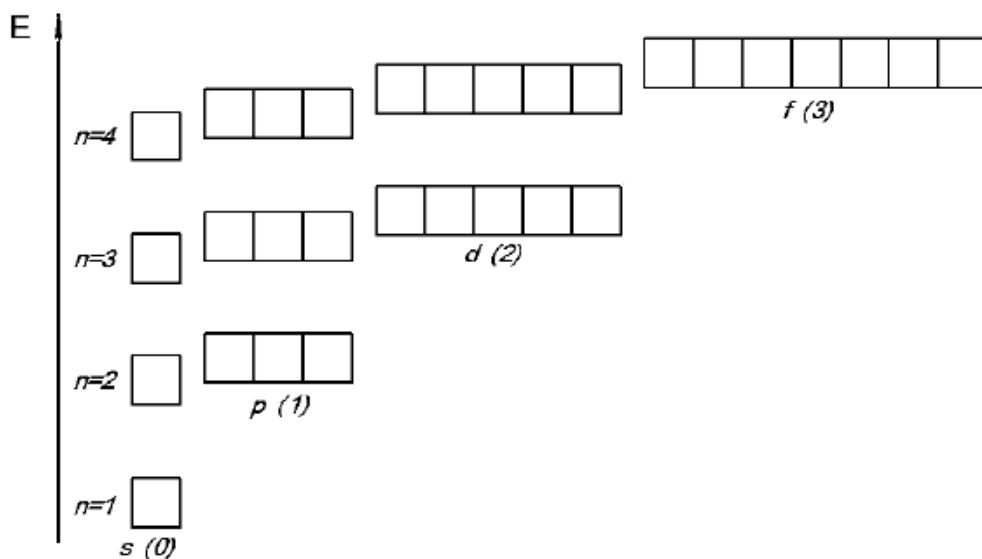


Рис. 1.4. Зображення орбіталей для атомів з максимальним значенням $n=4$

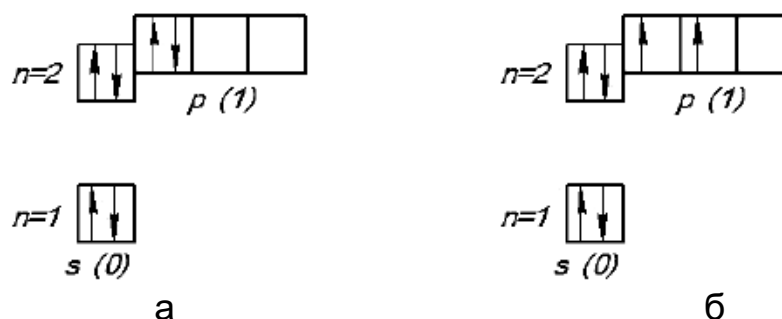
1.1.3 Будова багатоелектронних атомів

Відомо, що фізико-хімічні властивості елементів та їх сполук обумовлені електронною будовою. Тому визначення електронної структури атомів є важливим завданням при виявленні властивостей елементів. Формування енергетичних станів у багатоелектронних атомах підпорядковується принципу Паулі, правилу Хунда, правилу Клечковського, які є наслідком енергетичного принципу – в першу чергу, формується стан з меншим запасом енергії (мінімізація енергії системи).

Принцип Паулі: в атомі не може бути двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел. Отже, в квантовому осередку максимально можуть перебувати тільки два електрони з протилежними значеннями спінового квантового числа: $m_s = +1/2$ і $m_s = -1/2$, тобто $\downarrow \uparrow$.

У табл. 1.2 наведено можливі електронні стани, відповідні головним квантовим числам від 1 до 5.

Правило Хунда: заповнення енергетичних підрівнів здійснюється таким чином, щоб сумарний спін був максимальним. Наприклад, розподіл електронів по енергетичним коміркам в атомі вуглецю з електронною формулою $1s^2 2s^2 2p^2$, згідно з принципом Паулі, можна зобразити дwoякою:



Сумарне спінове число р-електронів у варіантах: а) – $\sum m_s = +1/2 - 1/2 = 0$; б) – $\sum m_s = +1/2 + 1/2 = 1$.

Відповідно до правила Хунда реалізується тільки варіант (б).

Правило Клечковського: заповнення енергетичних рівнів і підрівнів здійснюється в порядку зростання суми головного і орбітального квантових чисел ($n + l$); при однакових сумах ($n + l$), у першу чергу, формується стан з меншим значенням n (б).

Порядок заповнення електронами підрівнів, згідно з правилом Клечковського, такий: $1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d$.

Відповідно до цього електронна формула, наприклад атома скандію з порядковим номером 21, має вигляд: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$, але спочатку заповнюється 4s-стан ($n + l = 4+0=4$), потім 3d ($n + l = 3+2 = 5$).

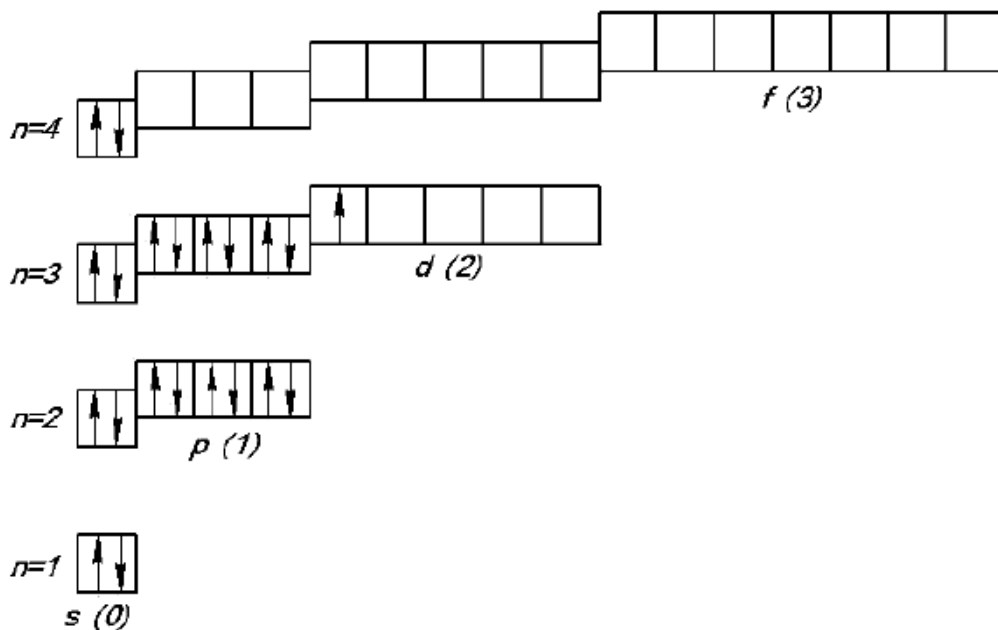
Таблиця 1.2

Стан електронів у атомах

Головне n	Квантові числа			Число станів електрона	Квантовий стан електрона	Загальна кількість станів електрона
	Орбітальне l	Магнітне m _l	Спінове m _s			
1	0	0	+1/2, -1/2	2	1s	2
2	0	0	+1/2, -1/2	2	2s	} 8
	1	+1,0,-1	+1/2, -1/2	6	2p	
3	0	0	+1/2, -1/2	2	3s	} 18
	1	+1,0,-1	+1/2, -1/2	6	3p	
	2	+2,+1,0,-1,-2	+1/2, -1/2	10	3d	
4	0	0	+1/2, -1/2	2	4s	} 32
	1	+1,0,-1	+1/2, -1/2	6	4p	
	2	+2,+1,0,-1,-2	+1/2, -1/2	10	4d	
	3	+3, +2,+1,0,-1,-2, -3	+1/2, -1/2	14	4f	
5	0	0	+1/2, -1/2	2	5s	} 50
	1	+1,0,-1	+1/2, -1/2	6	5p	
	2	+2,+1,0,-1,-2	+1/2, -1/2	10	5d	
	3	+3, +2,+1,0,-1,-2, -3	+1/2, -1/2	14	5f	
	4	+4,+3,+2,+1,0,-1,-2, -3, -4	+1/2, -1/2	18	5g	

Виянок з правила Клечковського спостерігається у елементів з повністю або наполовину заповненими d- і f- підрівнями. Так, мідь з електронною конфігурацією $\dots 3d^{10} 4s^1$ має меншу енергію, ніж електронна структура $\dots 3d^9 4s^2$. Спостерігається "провал" електрона з зовнішнього енергетичного стану 4s на внутрішнє 3d. "Провали" електронів відбуваються і у деяких інших елементів: Cr, Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Pt, Mo, Nb. Правило Клечковського особливо часто порушується при розгляді лантаноїдів і актиноїдів, тобто елементів з порядковими номерами 57 – 71 і 89 – 103 відповідно.

Електронно-графічна формула атома Sc має вигляд:



1.2 Періодичний закон Д. І. Менделєєва

Закон відкритий російським вченим Д. І. Менделєєвим у 1869 р. Сучасне його формулювання: «Властивості хімічних елементів, а також форми і властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від зарядів ядер атомів або порядкових номерів елементів».

Необхідно звернути увагу на такі особливості:

- у звичайних хімічних реакціях ядра атомів участі не беруть. Заряди ядер атомів, тобто їх порядкові номери, однозначно визначають електронні структури атомів;
- у хімічних реакціях беруть участь електрони зовнішніх і предзовнішніх енергетичних станів, що визначають властивості хімічних елементів;

- причина періодичної повторюваності властивостей елементів і їх сполук полягає у періодичній повторюваності електронних структур атомів.

Періодичну систему елементів відображає електронна будова атомів. Причому, елементи в залежності від їх будови поділені на електронні сімейства (s-, p-, d- і f- елементи). Належність елемента до сімейства визначена енергетичним підрівнем, який заповнюється в останню чергу. Наприклад, атом титану ($z = 22$, де z – порядковий номер елемента) належить до d-сімейства, так як в останню чергу у нього заповнюється, формується 3d-підрівень - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$. У таблиці Д. І. Менделєєва через певні інтервали повторюються електронні структури елементів, а отже і їх властивості. Наприклад, при переході від літію ($1s^2 2s^1$) до натрію ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) повторюються електронні структури зовнішніх енергетичних станів $\dots 2s^1$ і $3s^1$ відповідно, отже, властивості літію і натрію аналогічні. Дійсно, ці елементи s-сімейства, що мають по одному неспареному (валентному) електрону на зовнішніх енергетичних рівнях, і їх фізико-хімічні властивості дуже подібні (низькі енергії іонізації атомів; близькі радіуси атомів і іонів; сильно виражені відновні властивості; висока реакційна здатність; однакові форми сполук, наприклад, з киснем – Li_2O і Na_2O).

Таблиця Д. І. Менделєєва складається з періодів і груп. У періодах (горизонтальні ряди) знаходяться елементи з однаковими максимальними значеннями головного квантового числа (n). Перші три періоди - малі (у елементів цих періодів останніми формуються зовнішні енергетичні стани). У групах (вертикальні колонки) знаходяться елементи-аналоги за електронною будовою, отже їх фізико-хімічні властивості близькі. Групи розділені на підгрупи – головні і побічні. У головних підгрупах знаходяться елементи, в яких формуються зовнішні енергетичні стани (наприклад, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr). У побічних підгрупах знаходяться елементи, у яких формуються предзовнішні енергетичні підрівні (наприклад, Cu, Ag, Au). У елементів однієї і тієї ж групи максимальна валентність однакова і чисельно дорівнює номеру групи.

Періодична зміна електронних структур елементів призводить до періодичної зміни ряду фізичних (наприклад, радіуси атомів і іонів, їх об'єми, енергії іонізації і спорідненості до електрона) і хімічних (реакційна здатність) властивостей елементів і їх з'єднань.

Радіуси атомів і іонів. Атоми і іони не мають строго визначених меж внаслідок хвильової природи електронів.

Тому визначають умовні радіуси атомів і іонів, пов'язаних один з одним хімічним зв'язком у кристалах.

Радіуси атомів металів одного періоду з ростом z зменшуються, так як при однаковому числі електронних шарів зростає заряд ядра, а, отже, і сила тяжіння їх електронів. У межах кожної групи елементів радіуси атомів, як правило, збільшуються зверху вниз, так як зростає число енергетичних рівнів. Радіуси іонів за величиною відрізняються від радіусів атомів, так як вони

позбулися кількох електронів або приєднали їх. Тому радіуси позитивно заряджених іонів менше, а негативно заряджених – більше радіусів відповідних атомів і також знаходяться в періодичній залежності від z . У межах однієї групи радіуси іонів однакового заряду зростають зі збільшенням заряду ядра.

Енергія іонізації – це енергія, яку необхідно затратити для відриву і видалення електрона від атома, іона або молекули. Для атома A

$$A - n\bar{e} = A^{n+}, \quad I, \quad (1.18)$$

де I – енергія іонізації атома; $n\bar{e}$ – кількість віддалених електронів.

Енергію іонізації виражають у Дж або еВ ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$), і її величина є мірою відновної здатності атома: чим нижче I , тим вище відновна здатність. Відомі енергії іонізації атомів першого порядку (видалення одного електрона), другого, третього і т. д. порядків. Енергія іонізації періодично змінюється залежно від заряду ядер елементів (рис 1.5).

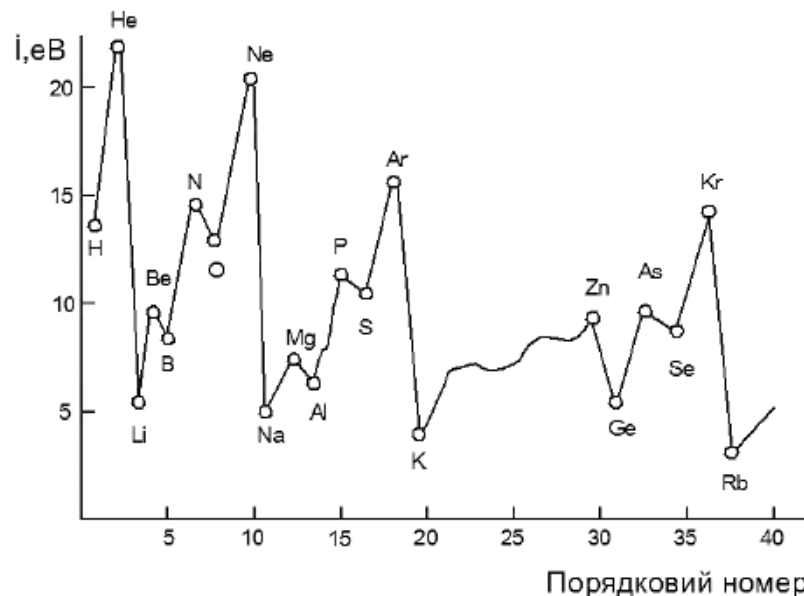


Рис. 1.5. Залежність енергії іонізації елемента від його порядкового номера

Енергія спорідненості атома до електрона – це енергія, яка виділяється або поглинається при приєднанні електрона до атома і її виражають у тих же одиницях, що і енергію іонізації. По суті енергія спорідненості (E) атома (A) до електрона – це енергія процесу

$$A + n\bar{e} = A^{n-}, \quad E, \quad (1.19)$$

де A^{n-} – негативно заряджений іон.

Енергія спорідненості атома до електрона служить кількісною характеристикою окислювальних властивостей атомів – чим більше її значення,

тим вище окислювальна здатність атомів. Енергія спорідненості атома до електрона також періодично змінюється залежно від порядкового номера елементів. У періодах зліва направо спорідненість до електрона і окисні властивості елементів зростають. У групах зверху вниз спорідненість до електрона, як правило, зменшується.

Електронегативність атомів (ЕН) – це усереднена характеристика, враховуючи здатність до віддачі і приєднання електронів атомом. Існують дві шкали електронегативності:

– за Маллікеном:

$$EN = (I + E)/2, \quad (1.20)$$

де I – енергія іонізації атома; E – енергія спорідненості атома до електрона.

Труднощі застосування цієї шкали визначення ЕН полягають у тому, що спорідненість до електрона точно визначена для атомів лише небагатьох елементів;

– за Полінгом. Американський вчений рекомендував умовно прийняти ЕН атома фтору таким, що дорівнює чотирьом (табл. 1.3). ЕН інших атомів порівнюють з ЕН фтору і отримують відносні електронегативності елементів (ВЕН). Електронегативність, за Маллікеном, приблизно в 3,15 рази більша, ніж за Полінгом (якщо I та E виражені в еВ). На практиці застосовують шкалу ВЕН атомів за Полінгом.

Електронегативність зростає зліва направо для елементів кожного періоду і зменшується зверху вниз для елементів однієї і тієї ж групи Періодичної системи Д. І. Менделєєва.

Чим більша ЕН атома, тим вище його здатність до тяжіння електронної густини в момент утворення зв'язку з іншим атомом.

Таблиця 1.3

Чисельні значення електронегативності елементів (ВЕН)

H 2,1	Групи елементів					
	II	III	IV	V	VI	VII
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	J 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9					

1.3 Будова молекул хімічних сполук. Хімічний зв'язок

Хімічний зв'язок – це результат взаємодії частинок (атомів, іонів, молекул) один з одним. Причина утворення зв'язку – енергетична, так як при утворенні зв'язків система має меншу енергію, ніж частинки до утворення зв'язків. Будь-який зв'язок має електронну природу, так як це результат взаємодії електричних зарядів частинок, зокрема, атомів. Існують такі типи зв'язків між атомами:

- ковалентний – полярний (NH_3 , H_2O , H_2S) і неполярний (H_2 , N_2 , O_2);
- донорно-акцепторний (різновид ковалентного зв'язку, але відрізняється від нього механізмом утворення, наприклад, $[(\text{NH}_4)]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$);
- іонний (NaCl , CsF , KBr);
- металевий (зазвичай в металах);
- водневий;
- міжмолекулярний (міжмолекулярні взаємодії).

1.3.1 Погляди на утворення ковалентного зв'язку

Ковалентний зв'язок утворюється усупільненням однієї або декількох електронних пар, наприклад, при взаємодії двох атомів водню – усупільненням однієї електронної пари за схемою, зображеною на рис. 1.6.

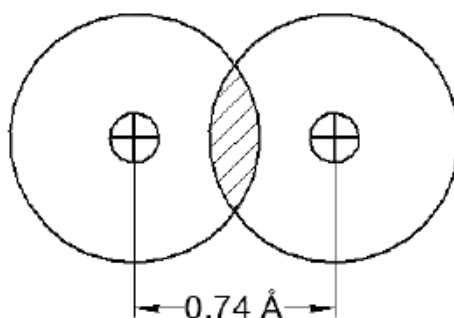


Рис. 1.6. Перекривання орбіталей в молекулі водню

Кількість ковалентних зв'язків між атомами називається кратністю зв'язку в молекулах $\text{H}-\text{H}$, $\text{O}=\text{O}$, $\text{N}\equiv\text{N}$ кратність зв'язку дорівнює 1, 2, 3 відповідно. Розглянутий механізм утворення ковалентного зв'язку називається одноелектронним, коли кожен із взаємодіючих атомів надає по одному (або по кілька) електрону за схемою:



Існує і донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку; один атом надає електронну пару (донор електронної пари), інший атом – енергетичні комірочки (акцептор електронних пар):



де $A \cdot$ – донор електронної пари; $\cdot B$ – акцептор електронної пари.

Зв'язки, утворені відповідно за донорно-акцепторним механізмом, нічим не відрізняються від звичайних ковалентних зв'язків.

Для оцінки типів зв'язків часто користуються даними про електронегативність атомів, тобто знаходять різницю $ВЕН$ атомів, складових молекул. Причому, якщо $\Delta ВЕН_{A-B} = 0$, то це ковалентний неполярний зв'язок; $0 < \Delta ВЕН_{A-B} \leq 1,8$ - ковалентний полярний зв'язок; $\Delta ВЕН_{A-B} > 1,8$ - іонний зв'язок.

Наприклад, для оцінки типів зв'язків між атомами кисню і водню в молекулі води знаходимо $ВЕН_O = 3,5$; $ВЕН_H = 2,1$; $ВЕН_{O-H} = 3,5 - 2,1 = 1,4$, тобто зв'язки в молекулі води - ковалентні полярні.

Теорію утворення ковалентних зв'язків розглядають у методах валентних зв'язків (ВЗ) і молекулярних орбіталей (МО). У 1928 р. німецькі вчені У. Гейтлер і Ф. Лондон провели квантово-механічний розрахунок взаємодії атомів водню при утворенні молекули H_2 . Отримавши наближене рішення рівняння Шредінгера, вони вивели залежність потенційної енергії (E) системи від відстані (r) між ядрами атомів водню. Результати розрахунків показано на рис. 1.7 у вигляді так званих кривих Гейтлера – Лондона.

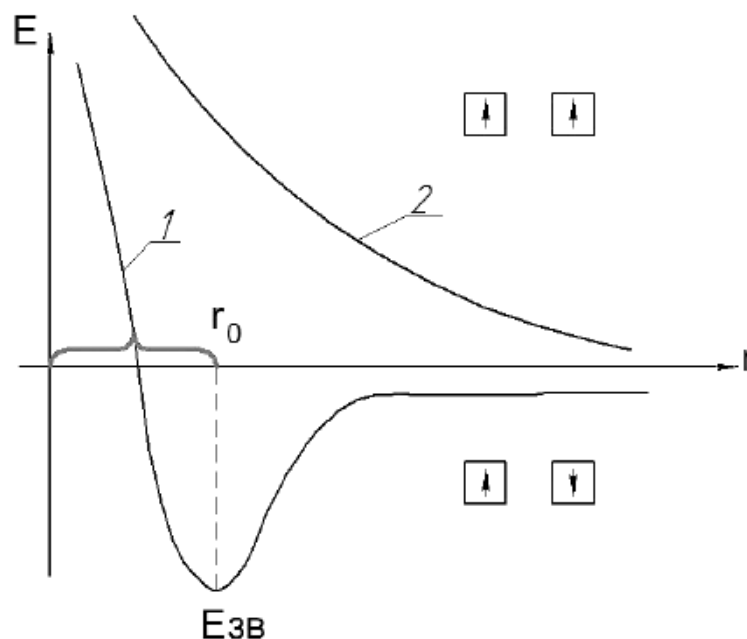
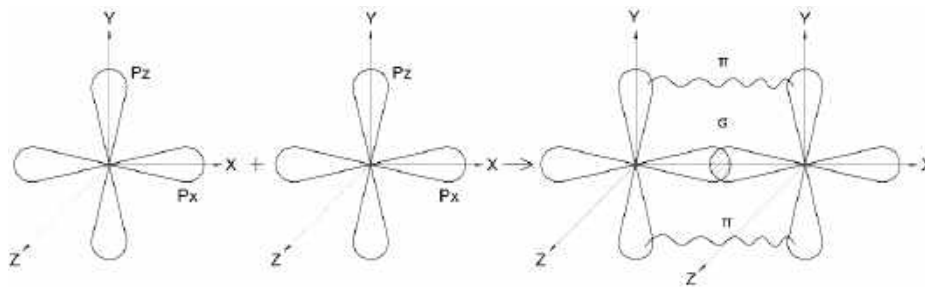


Рис. 1.7. Залежність потенційної енергії системи з двох атомів водню від відстані між ядрами, коли спіни електронів антипаралельні (1) і паралельні (2)

Аналіз графіка показує, що хімічний зв'язок утворюється тільки при взаємодії атомів з антипаралельними спінами (r_0 – довжина зв'язку; $E_{зв}$ – енергія зв'язку в молекулі). В цьому полягає основна ідея методу ВЗ.

Механізм утворення хімічного зв'язку, розроблений для молекули водню, пізніше був поширений і на інші молекули. Наприклад, атом кисню з електронною формулою $1s^2 2s^2 2p^4$ має два неспарених р-електрона, які беруть участь в утворенні двох хімічних зв'язків у молекулі O_2 ($O=O$).



У вченні про хімічний зв'язок широко використовують поняття про валентності елементів. Здатність атома до утворення певної кількості зв'язків називають валентністю елемента. Відповідно до теорії ВЗ валентність елементів визначається кількістю неспарених електронів у атомі. У зв'язку з цим корисно розглянути структури атомів у збудженому стані, тобто при поглинанні певної кількості енергії для розділення електронних пар. У табл. 1.4 наведено дані про кількість неспарених електронів в основному і збудженому станах атомів іноді не узгоджуються зі знаннями валентностей, що відповідають положенню елементів у Періодичній системі.

Таблиця 1.4

Кількість неспарених електронів в основному і збудженому станах атомів

Кількість неспарених електронів у станах:	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
основному	1	0	1	2	3	2	1	0
збудженому	1	2	3	4	3	2	1	0

Атом літію в основному стані має один неспарений електрон, який може брати участь в утворенні однієї зв'язуючої електронної пари з іншими атомами. Літій виступає в якості одновалентного елемента, і це збігається з номером групи, в якій він знаходиться.

Берилій в основному стані не має неспарених електронів. Однак у з'єднаннях він проявляє валентність, що дорівнює 2. Це пояснюється тим, що

утворюючи хімічну сполуку, атом берилію переходить у збуджений стан (рис.1.8). Енергія збудження берилію зі стану $2s^2$ в стані $2s^1 2p^1$ становить 259,16 кДж. При утворенні одного хімічного зв'язку відбувається виділення енергії від 209 до 418 кДж. Таким чином, при утворенні двох хімічних зв'язків енергії виділяється набагато більше, ніж витрачається на збудження. В результаті молекула буде стійка.

Збудження атома бору $2s^2 2p^1 \rightarrow 2s^1 2p^2$ (рис 1.8) також не вимагає більшої енергії, так як відбувається переміщення електрона з одного підрівня на інший в межах одного квантового рівня. У збудженому стані атом бору може утворити два додаткових хімічних зв'язків. В результаті виділяється набагато більше енергії, ніж витрачається на збудження.

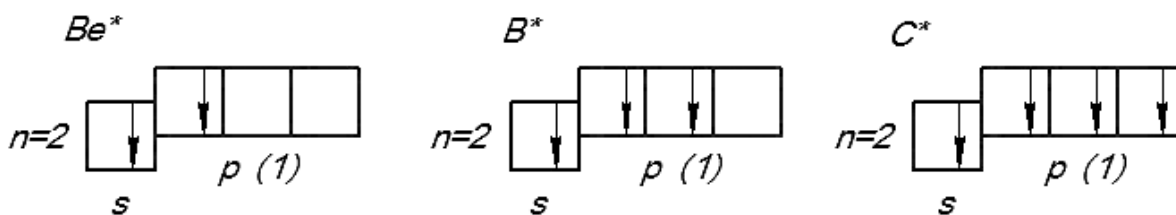


Рис. 1.8. Збуджений стан атомів берилію, бору та карбону

Карбон в основному стані має два неспарених електрона. Добре відомо, що в сполуках він, головним чином, чотиривалентний, що проявляється в збудженому стані (див. рис. 1.8). Збудження вуглецю $2s^2 2p^2 \rightarrow 2s^1 2p^3$ вимагає витрати енергії в 401,28 кДж. Енергія, яка виділяється, наприклад, при утворенні кожного зв'язку C-H в углеводнях, становить близько 353,3 кДж.

1.3.2 Властивості ковалентних зв'язків

Ковалентні зв'язки характеризуються такими властивостями: спрямованістю, насичуваністю і поляризованістю.

Спрямованість ковалентного зв'язку – це здатність до взаємодії атомних орбіталей при утворенні зв'язку в строго визначених напрямках. Найбільш міцні зв'язки виникають у напрямку максимального перекривання атомних орбіталей, які мають певну форму, і їх максимальне перекривання можливо при конкретній просторовій орієнтації, тобто із спрямованості ковалентних зв'язків слідують цілком визначені просторові структури молекул з такими зв'язками.

σ -, π -, δ - зв'язки.

Залежно від напрямку перекривання АО розрізняють σ -, π -, δ -зв'язки. σ -зв'язок виникає при перекриванні АО вздовж осі, що з'єднує центри взаємодіючих атомів (рис. 1.9).

Найпростіший випадок спостерігається у молекулі H_2 , що утворюється при перекриванні s-орбіталей сферичної форми атомів водню, внаслідок

чого два s-електрона можуть утворити тільки такий зв'язок, для якого пере-
кривання АО відбувається уздовж осі, що з'єднує ядра атомів.

σ -зв'язок може виникати також при перекриванні s- і p-орбіталей, двох
p-, двох d- (рис. 1.9), а також d- і s-, d- і p-орбіталей.

π -зв'язок утворюється при перекриванні атомних орбіталей в площині,
перпендикулярній до осі, що з'єднує центри взаємодіючих атомів (рис.1.10).
При взаємодії двох p-орбіталей виникають характеризуючі π -зв'язок дві
області перекривання, розташовані по обидва боки осі, що з'єднують ядра
атомів. π -зв'язок може утворюватися також при перекриванні p- і, d- або
двох d-орбіталей.

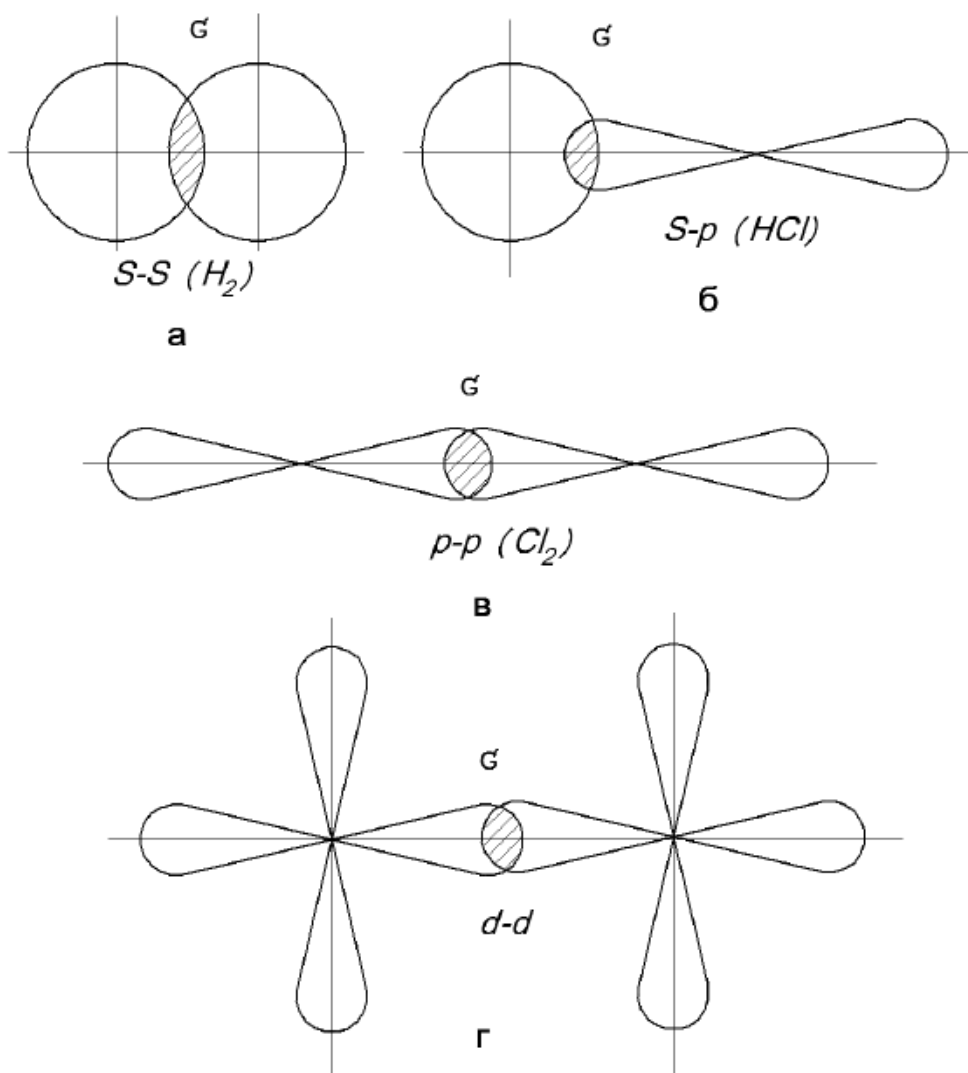


Рис. 1.9. Схема утворення σ -зв'язків при перекритті різних атомних орбіталей

У молекулах азоту p_x -орбіталі утворюють один σ -зв'язок, а p_y - і p_z -ор-
біталі – два π -зв'язки. Перекриття p-орбіталей при утворенні π -зв'язків від-

бувається поза областю максимальної густини електронних хмар, тому міцність π -зв'язку менша міцності σ -зв'язку. У кратному зв'язку один з них обов'язково є σ -зв'язком.

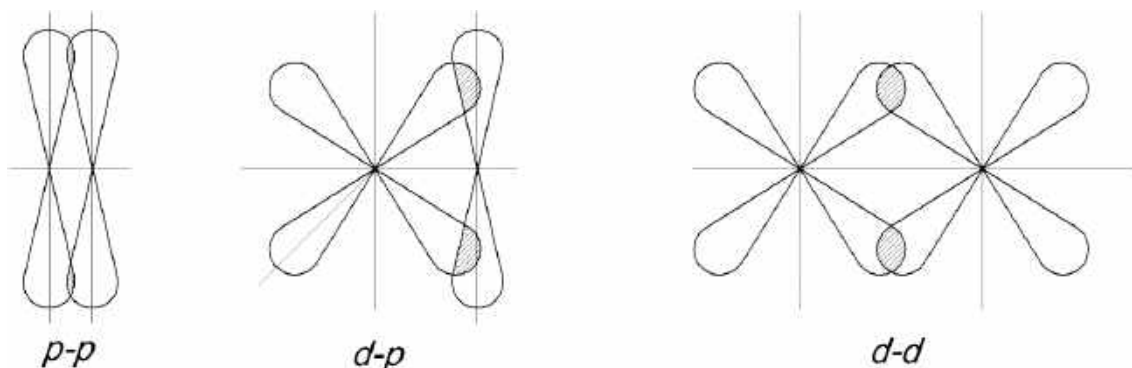


Рис. 1.10. Перекриття атомних орбіталей при утворенні π -зв'язків

δ -зв'язок виникає при перекриванні двох d-орбіталей, розташованих у паралельних площинах (рис.1.11).

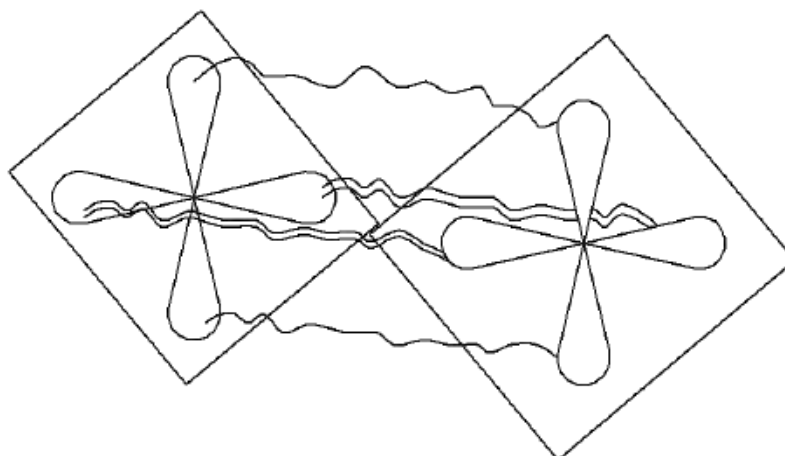


Рис. 1.11. Перекриття атомних орбіталей при утворенні δ -зв'язку

Гібридизація атомних орбіталей і просторова структура молекул

Атоми деяких елементів, таких як Be, B, C, Mg, Al, Si, у збудженому стані містять неспарені електрони як на s-, так і на p-орбіталях. Збуджений атом берилію Be^* , наприклад, має електронну структуру $2s^1 2p^1$, збуджений атом бору $\text{B}^* - 2s^1 2p^2$, збуджений атом вуглецю $\text{C}^* - 2s^1 2p^3$. Тому можна було б припустити, що в молекулах BeCl_2 , BCl_3 , CCl_4 , є нерівноцінні зв'язки. Зв'язки p-орбіталей центрального атома повинні бути більш міцними, ніж зв'язки s-орбіталей, так як p-орбіталі мають більш сприятливу для цього форму. Однак досвід показує, що в молекулах усі зв'язки бувають рівноцінними, навіть якщо в утворенні їх беруть участь різні валентні орбіталі (s-, p-,

d-) центрального атома. Слейтер і Полінг пояснили це явище тим, що орбіталі різної симетрії, які не сильно відрізняються по енергіях, утворюють гібридні орбіталі, число яких дорівнює числу орбіталей, що беруть участь у гібридизації. Гібридні орбіталі більш витягнуті в напрямку утворення хімічних зв'язків і тому зумовлюють краще перекривання електронних хмар.

Гібридизація – це явище усереднення форм і енергій атомних орбіталей взаємодіючих атомів.

Тип гібридизації визначається типами і кількістю орбіталей, що беруть участь у гібридизації. Якщо в утворенні гібридних орбіталей беруть участь одна s- і одна p-орбіталі; то говорять про sp-гібридизацію і sp-гібридні орбіталі; якщо беруть участь одна s- і три p-орбіталі, то говорять про sp³-гібридизацію і відповідно про sp³-гібридні орбіталі.

sp-гібридизація має місце при утворенні, наприклад, молекул галогенідів Be (II), Cd (II), Hg (II). У валентних станах атоми Be (II), Cd (II), Hg (II) містять неспарені s- і p-електрони. Утворення гібридних орбіталей можна проілюструвати схемою рис. 1.12.

Дві sp-гібридні орбіталі розташовані під кутом 180° одна до одної.

Таким чином, у молекулі BeCl₂ обидва атоми хлору приєднуються однаковими sp-гібридними орбіталями берилію. Експериментальні дані показують, що молекули галогенідів Be, Zn, Cd, Hg лінійні, і в них обидва зв'язки мають однакову довжину.

sp²-гібридизація зустрічається в молекулах елементів III групи Періодичної системи. Атоми цих елементів у збудженому стані мають електронну структуру ns¹ np². У молекулах складу AB₃ внаслідок sp²-гібридизації орбіталі центрального атома розташовуються в одній площині під кутом 120° один до одного. Молекули BF₃, BCl₃, AlI₃, AlCl₃ є прикладами сполук, що містять sp²-гібридні орбіталі (рис. 1.12).

sp³-гібридизація характерна для сполук вуглецю і кремнію. Електронна структура збудженого атома вуглецю – 2s¹ 2p³. У молекулах типу CX₄ вуглець має чотири sp³-гібридні орбіталі, розташовані під кутом 109°28' один до одного (рис. 1.12), утворюється при цьому просторова структура молекул – тетраедр. Тетраедричну будову мають, наприклад, молекули CH₄, CCl₄, C(CH₃)₄, SiH₄, SiCl₄.

У табл. 1.5 наведено відомі типи гібридизації атомних орбіталей і просторові структури молекул з такими типами гібридизації.

Розглянута вище теорія гібридизації орбіталей центрального атома застосовна до великої кількості молекул і йонів. Однак для ряду молекул і йонів, які мають несиметричну будову, розглянутих подань недостатньо. Джіллеспі запропонував модель молекули або іона, в якій і зв'язуючі, і неподільні електронні пари центрального атома розташовуються в просторі як найдалі один від одного, щоб їх відштовхування були мінімальними. По суті

така модель базується на повній гібридизації всіх електронних пар атома. У молекулі аміаку на валентному рівні є чотири електронні пари: три, що зв'язують атоми водню з атомом азоту, і одна неподільна пара атома азоту. З точки зору Джіллеспі, всі чотири електронні пари беруть участь у гібридизації. У молекулі аміаку $\angle \text{HNN} = 107^\circ 18'$, тобто він набагато ближче до кута в тетраедрі, що дорівнює $109^\circ 28'$, ніж до кута між р-орбіталями, що дорівнює 90° .

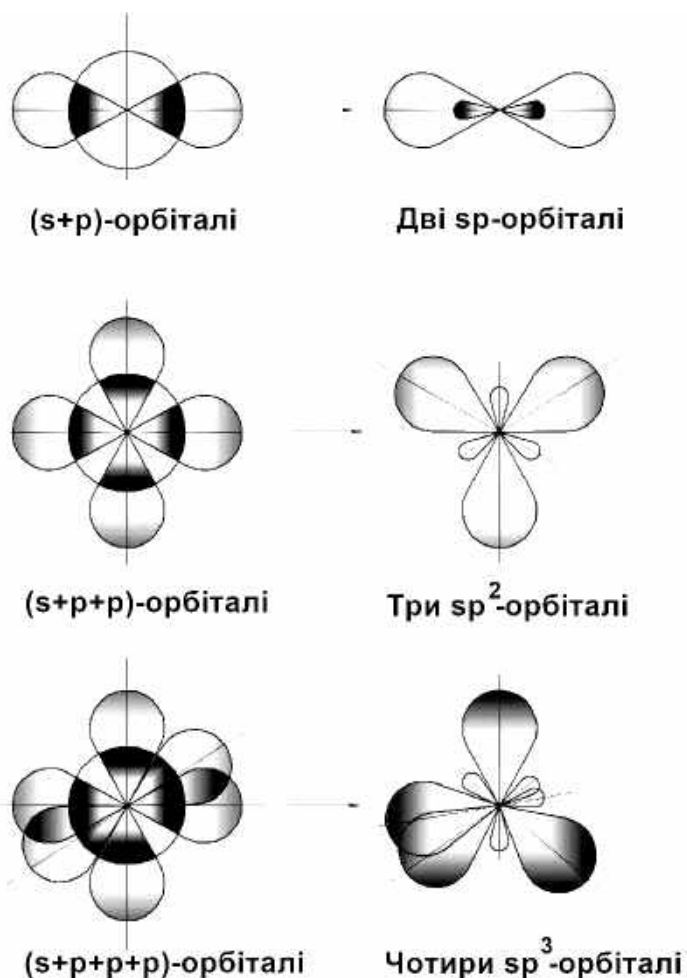


Рис. 1.12. Схема утворення гібридних орбіталей атомів

В теорії повної гібридизації прийнято, що неподільна електронна пара надає більшу відштовхувальну дію, ніж зв'язуюча. На користь цього можна навести таке:

- зв'язуюча електронна пара далі відтягнута від ядра центрального атома;
- неподільна електронна пара займає більший простір, розширюючи орбіталь. Дія неподіленої електронної пари зумовлює зменшення валентного кута в молекулі аміаку (від $109^\circ 28'$ до $107^\circ 18'$).

Аналогічно в молекулі H_2O деформований тетраедр утворений двома зв'язуючими і двома неподіленими електронними парами атома кисню, $\angle \text{HOH} = 104^\circ 28'$.

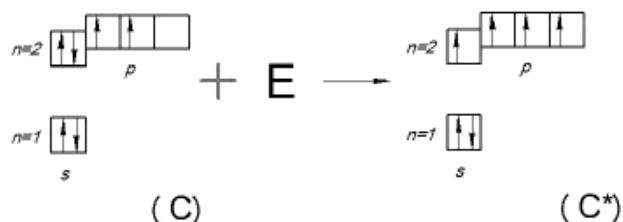
Таблиця 1.5

Просторові структури молекул та іонів

Типи молекул і йонів	Валентні орбіталі центрального атома	Просторова структура	Приклади молекул і йонів
AB_2	p^3 (чисті)	Кутова (90°)	H_2S , TeBr_2 ,
AB_3	sp (гібридні)	Лінійна (180°)	BeCl_2 , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
	p^3 (чисті)	Пірамідальна (90°)	PH_3 , AsCl_3
	sp^2 (гібридні)	Трикутна (120°)	BF_3 , CO_3^{2-}
AB_4	sp^3 } (гібридні)	Тетраедрична ($109^\circ 28'$)	CH_4 , SO_4^{2-} , TiCl_4
	d^3s }	Квадратна (90°)	$[\text{PbCl}_4]^{2-}$
	dsp^2 (гібридні)	Біпірамідальна (90° і 180°)	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
AB_5	sp^3d (гібридні)		PCl_5
AB_6	sp^3d^2 } (гібридні)	Октаедрична (90° і 180°)	SF_6 , $[\text{AlF}_6]^{3-}$
	d^2sp^3 }		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
AB_8	sp^3d^4 (гібридні)	Кубічна	$[\text{PbF}_8]^{4-}$

Насичуваність ковалентних зв'язків – це здатність атомів брати участь в утворенні обмеженої кількості зв'язків. Наприклад, атом водню (електронна структура $1s^1$) має один валентний (неспарений) електрон і тому може утворити один ковалентний зв'язок (H_2 , HCl , H_2O , H_2 і т.д.). Насичуваність можна підвищувати, використовуючи збуджені стани атомів. Атом вуглецю в збудженому стані має два неспарених p -електрона.

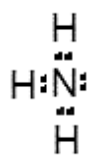
При збудженні (поглинанні енергії) атом один з $2s$ -електронів переходить у $2p$ -стан, і утворюються чотири валентних електрони. Тому атом вуглецю може давати чотири ковалентні зв'язки, наприклад у CH_4 , CCl_4 , CF_4 і т. д.



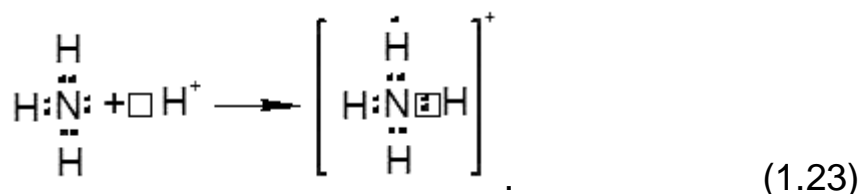
Насичуваність можна підвищити, використавши донорно-акцепторні механізми утворення ковалентних зв'язків, наприклад, при утворенні іона амонію $[\text{NH}_4]^+$:



У молекулі аміаку азот утворює з трьома атомами водню три одноелектронні хімічні зв'язки:



Нітроген молекули аміаку має неподільну електронну пару (донор електронної пари) і може утворити четвертий ковалентний зв'язок з іоном H^+ за допомогою донорно-акцепторного механізму:



Наслідком насичуваності ковалентних зв'язків є кількісний склад молекул з такими зв'язками ("брутто" - склад), наприклад, CH_4 , H_2O , BCl_3 , BeH_2 і т. д.

Поляризованість ковалентних зв'язків – це здатність загальної електронної густини зміщуватися, деформуватися під впливом електричного і магнітного полів. Ковалентні зв'язки не є жорсткими, тобто вони можуть зазнавати зміщення в електричних і магнітних полях. Поляризованість зв'язку зазвичай збільшується із зменшенням зарядів атомів, а також із збільшенням їх розмірів. При збільшенні напруженості електричного (E^{\rightarrow}) або магнітного (H^{\rightarrow}) полів, що діють на молекули, поляризованість ковалентних зв'язків зростає.

Характеристики ковалентних зв'язків

Ковалентні зв'язки характеризуються *енергією, довжиною і величиною полярності*. Енергія зв'язку – це кількість енергії, необхідної для руйнування такого зв'язку. Ця величина є мірою міцності зв'язків і її виражають у кДж на

моль речовини. Для трьохатомних і багатоатомних молекул з однаковими типами зв'язків розраховують середню енергію зв'язку, яку визначають діленням енергії утворення молекули з атомів на число зв'язків. Наприклад, енергія утворення молекули аміаку (NH_3) при 298 К дорівнює 1170 кДж/моль, тобто середня енергія зв'язку N–H становить $1170/3 = 390$ кДж/моль. Чим більше енергія зв'язку, тим вона міцніша. Наприклад, зв'язок H–Cl міцніший, ніж зв'язок H–Br, але менш міцний, ніж зв'язок H–F (табл. 1.6).

Довжина зв'язку – це відстань між ядрами атомів у молекулі, яку визначають експериментально за допомогою молекулярної спектроскопії, дифракції рентгенівських променів і ін. Довжини зв'язків у різних сполуках мають величину від часток ангстрема ($1\text{Å}^0 = 10^{-10}$ м) до декількох ангстрем. При збільшенні кратності довжина зв'язків зменшується; довжина одинарних, подвійних і потрійних зв'язків для вуглецю становить 1,54 (етан), 1,34 (етилен) і 1,20 Å⁰ (ацетилен). Зазвичай при збільшенні довжини зв'язків їх енергія зменшується, тобто зв'язки стають менш міцними (табл. 1.6).

Таблиця 1.6

Енергії і довжини зв'язків

Зв'язок	Енергія зв'язку, кДж/моль	Довжина зв'язку, Å ⁰	Зв'язок	Енергія зв'язку, кДж/моль	Довжина зв'язку, Å ⁰
H – H	436	0,74	C – F	485	1,38
C – H	415	1,09	C – C	356	1,54
H – F	536	0,92	C = C	598	1,34
H – Cl	432	1,28	C = C	813	1,20
H – Br	360	1,41	O – H	467	0,96
H – I	299	1,60	N – H	391	1,01
O = O	493	1,21	N ≡ N	941	1,09
F – F	159	1,43	Br – Br	193	2,28
Cl – Cl	243	1,99	I – I	151	2,67

Полярність зв'язку і молекул. У гомоядерних двоатомних молекулах (тобто в молекулах, що містять ядра атомів одного і того ж елемента) електронні пари в рівній мірі належать обом атомам. При утворенні молекул H_2 , Cl_2 , O_2 кожне ядро атома з однаковою силою притягує пару зв'язуючих електронів, тобто загальна електронна густина знаходиться точно між центрами атомів. Такий зв'язок називається неполярним ковалентним зв'язком.

Якщо взаємодіючі атоми характеризуються різною електронегативністю, тоді електронна пара зміщується в бік атома з великою ЕН. Наприклад, в молекулі HCl електронна густина зв'язку зміщена в бік більш електронегативного атома хлору $\text{H}^{\delta+} \overset{\sim}{\text{---}} \text{Cl}^{\delta-}$. Такі зв'язки називаються ковалентними полярними. Наслідком зміщення пари електронів від одного атома до іншого є поява у атомів ефективних позитивного (δ^+) і негативного (δ^-) зарядів. Кількісно полярність зв'язку оцінюють величиною дипольного моменту зв'язку ($\overrightarrow{\mu}_{\text{ЗВ}}$):

$$\overrightarrow{\mu}_{\text{ЗВ}} = \vec{l} \cdot e, \quad (1.24)$$

де \vec{l} – довжина диполя (відстань між центрами позитивних і негативних зарядів системи); e – заряд електрона.

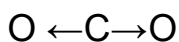
Дипольний момент – величина векторна і збігається за напрямком зі зміщенням електронної щільності зв'язку в сторону більш електронегативного атома. Наприклад, для HCl: $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$ ($\text{ВЕН}_{\text{Cl}} > \text{ВЕН}_{\text{H}}$). Дипольний момент виражається в дебаях (Д), $1\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. З виразу (1.24) витікає

$$\begin{cases} \vec{l} = 0 & \rightarrow \overrightarrow{\mu}_{\text{ЗВ}} = 0 \\ \vec{l} > 0 & \rightarrow \overrightarrow{\mu}_{\text{ЗВ}} > 0. \end{cases}$$

Дипольний момент молекули ($\overrightarrow{\mu}_{\text{МОЛ}}$), що складається більш ніж з двох атомів, дорівнює векторній (геометричній) сумі дипольних моментів зв'язків ($\overrightarrow{\mu}_{1(\text{ЗВ})}$):

$$\overrightarrow{\mu}_{\text{МОЛ}} = \overrightarrow{\mu}_{1(\text{ЗВ})} + \overrightarrow{\mu}_{2(\text{ЗВ})} + \dots + \overrightarrow{\mu}_{n(\text{ЗВ})}. \quad (1.25)$$

Для оцінки дипольних моментів молекул необхідно знати їх просторові структури. Наприклад, молекула CO₂ (в результаті sp-гібридизація АО вуглецю) має симетричну лінійну будову O = C = O. Тому зв'язки C = O – сильно полярні ($\overrightarrow{\mu}_{\text{ЗВ}} > 0$), але молекула внаслідок компенсації дипольних моментів у цілому неполярна ($\overrightarrow{\mu}_{\text{МОЛ}} = 0$):



З цієї ж причини неполярних високо симетричних тетраедричних молекул CH₄, CCl₄, CF₄. Навпаки, в молекулі води полярні зв'язки H - O розташовуються під кутом 104° 28'. Тому їх дипольні моменти взаємно не компенсуються, і молекула води полярна. У табл. 1.7 наведено дипольні моменти зв'язків і молекул сполук.

Полярність молекул виявляє помітний вплив на властивості утворених ними речовин. Полярні молекули прагнуть орієнтуватися по відношенню один до одного різнойменно зарядженими полюсами. Наслідком такої диполь–дипольної взаємодії є взаємне тяжіння полярних молекул і зміцнення зв'язків між ними. Тому речовини, утворені полярними молекулами, мають, як правило, більш високі температури плавлення і кипіння, ніж речовини, молекули яких неполярні.

Таблиця 1.7

Дипольні моменти зв'язків і молекул деяких речовин

Зв'язок	Дипольний момент зв'язку, D	Молекула	Дипольний момент молекули, D
H – H	0	H ₂	0
Cl – Cl	0	Cl ₂	0
C – H	0,3	CH ₄	0
C – Cl	2,05	CCl ₄	0
C – O	2,5	CO ₂	0
H – Cl	1,04	HCl	1,04
H – F	2,1	HF	2,1
H – O	1,51	H ₂ O	1,84
H – N	1,31	NH ₃	1,46
H – S	0,68	H ₂ S	0,93

При розчиненні речовин, що складаються з полярних молекул або мають іонну будову, в рідині, також складеної з полярних молекул, між молекулярними диполями розчинника і молекулами або кристалами розчиненої речовини виникають електростатичні сили диполь - дипольної або іон - дипольної взаємодії, що сприяють розпаду речовини, що розчиняється на іони. Тому рідини, що складаються з полярних молекул, проявляють властивості іонізуючих розчинників, тобто сприяють електролітичній дисоціації розчинених в них речовин. Так, хлороводень розчиняється у воді і бензолі, але його водні розчини проводять електричний струм, що свідчить про дисоціацію молекули HCl на йони, тоді як розчини HCl в бензолі не мають помітної електропровідності.

1.3.3 Іонний зв'язок і іонні решітки сполук

Іонний зв'язок здійснюється в результаті утворення і електростатичної взаємодії протилежно заряджених іонів. Іонний зв'язок може виникати лише при великих розбіжностях в значеннях електронегативності атомів, напри-

клад, між цезієм і фтором, різниця ВЕН яких становить більше трьох одиниць. До типових сполук з іонним зв'язком відносять галогеніди лужних металів, наприклад CsF, CsCl, NaCl.

Так як електричне поле іона має сферичну симетрію, то іонний зв'язок на відміну від ковалентного не має спрямованості. Взаємодія двох протилежно заряджених іонів не приводить до повної взаємної компенсації їх полів, вони зберігають здатність притягувати інші іони. Тому на відміну від ковалентного, іонний зв'язок не має насичуваності. За відсутності у іонного зв'язку спрямованості й насичуваності кожен іон оточений іонами протилежного знака, число яких визначається розмірами і силою відштовхування однойменно заряджених іонів. Тому сполуки з іонним зв'язком являють собою кристалічні речовини. Весь кристал можна розглядати як єдину гігантську молекулу, що складається з великої кількості йонів. Лише при високих температурах, коли речовина переходить в газоподібний стан, іонні сполуки можуть існувати у вигляді неасоційованих молекул.

У кристалі хлориду натрію кожен іон натрію оточений шістьма іонами хлору і кожен іон хлору - шістьма іонами натрію (рис.1.13). Решітки хлориду натрію складаються з іонів Na^+ і Cl^- .

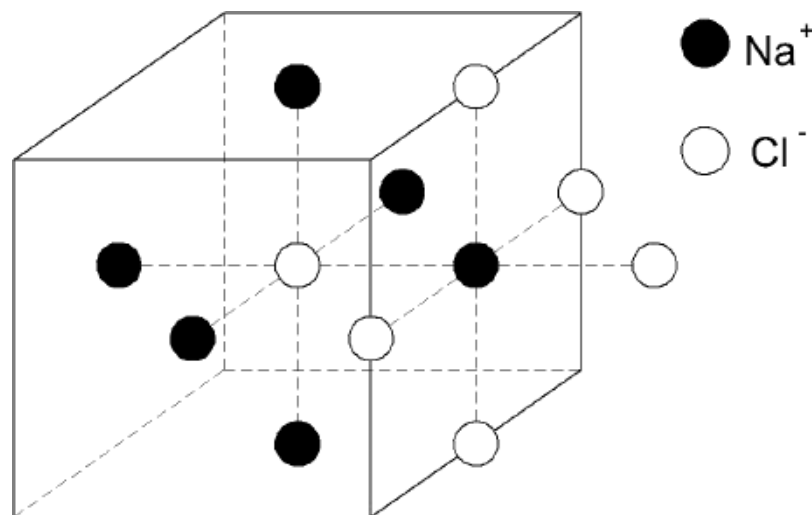


Рис. 1.13. Кристалічна решітка

Кількість партнерів не залежить від властивості атомних орбіталей, а визначається відносними розмірами позитивних і негативних іонів: у решітці NaCl найближчих сусідів шість, у CsCl – вісім, у ZnS – чотири. Структура типу CsCl утворюється, якщо відношення радіуса аніона до радіусу катіона лежать у межах $1 \dots 1,37$; структура типу NaCl – $1,37 \dots 2,44$; структура типу ZnS – $2,44 \dots 4,44$.

Зв'язки між іонами у кристалічних решітках міцні. Значення енергії кристалічних решіток солей, що складаються з одноступеневих іонів, близько 800 кДж/моль ; у речовин з багатоварядними іонами вони значно вище (табл. 1.8).

Для іонних сполук характерні високі температури плавлення і кипіння, мала летючість, велика твердість, хоча зазвичай дещо менша, ніж для речовин з атомними ґратками. Більшість іонних кристалів містять багатоатомні іони SO_4^{2-} , NO_3 , $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і т.д. В той час як зв'язки між частинками, що утворюють такі решітки, є іонними, всередині складних іонів атоми, як правило, з'єднані ковалентним зв'язком. Оскільки комплексні іони мають великі розміри, то сили взаємодії частинок у такій решітці слабші, ніж у решітці, що складається з одноатомних іонів з тими ж зарядами.

Таблиця 1.8

Енергія кристалічних решіток іонних сполук (кДж / моль)

Катіон	Аніон				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	O ²⁻
Li ⁺	1033	845	799	741	2941
Na ⁺	916	787	741	690	2607
K ⁺	812	707	678	640	2356
Cs ⁺	749	653	632	602	2205
Be ²⁺	3456	2983	2895	2803	4519
Mg ²⁺	2883	2489	2414	2313	3933

Зважаючи на це температури плавлення і твердість сполук, що містять багатоатомні іони, нижчі. Наприклад, температура плавлення NaCl дорівнює 801°C , а NaNO_3 – 308°C .

Сполуки з іонними решітками в твердому стані зазвичай діелектрики, але в розчинах полярних розчинників ($\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$; $\text{NH}_3_{(ж)}$) або розплавах іонні сполуки дисоціюють на іони, отже, добре проводять електричний струм (іонна провідність, тобто провідники другого роду).

1.3.4 Міжмолекулярні взаємодії

Сили взаємодії між атомами і молекулами, які проявляються на відстанях переважаючих розміри частинок, невалентні та підкоряються рівнянню реальних газів - рівнянню Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = nRT, \quad (1.26)$$

де a і b – поправкові коефіцієнти, що враховують розміри частинок і їх специфічні взаємодії; P і V – тиск і об'єм системи; R – універсальна газова постійна; T – абсолютна температура. Такі сили взаємодії називаються Ван-

дер-Ваальсовими, яким приписують електростатичну природу, але на відміну від кулонівських сил вони слабкі. Їх можна поділити на сили орієнтаційної, індукційної та дисперсійної взаємодії.

Якщо молекули, такі як HBr, HI, H₂S, мають дипольні моменти, то між ними при певній орієнтації виникають електростатичні сили (рис. 1.14), що зумовлюють перетворення газоподібних речовини в рідину. Енергія орієнтаційної взаємодії різко зростає зі збільшенням дипольного моменту молекул і зменшується з ростом температури, тому що тепловий рух порушує їх орієнтацію.

Індукційна взаємодія виникає між полярною і неполярною молекулами або між полярними молекулами (рис. 1.14), тобто в сильному полі полярної молекули неполярна молекула може стати полярною, а у полярній молекулі збільшиться дипольний момент. Внаслідок індукційної взаємодії збільшується сила електростатичного тяжіння. Енергія індукційної взаємодії зростає зі збільшенням дипольного моменту молекули і не залежить від температури, так як наведення диполів визначається напруженістю поля і відбувається при будь-якій просторовій орієнтації молекул.

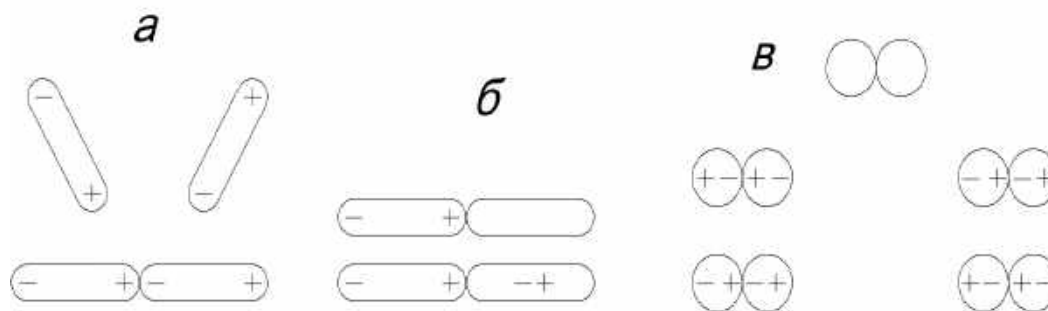


Рис. 1.14. Міжмолекулярні сили: а – орієнтаційні; б – індукційні; в – дисперсійні

У неполярних молекулах H₂, N₂ або атомах благородних газів орієнтаційна та індукційна взаємодія відсутні. Однак відомо, що водень, азот і гелій зжижаються. Сили, що діють між атомами гелію, спричиняються миттєвими дипольними моментами, узгоджено виникають у великій групі атомів (рис. 1.14). У кожен момент часу напрям дипольних моментів змінюється, але створені диполі забезпечують слабкі сили взаємодії, достатні для утворення рідкого і твердого станів. Енергія дисперсійної взаємодії зростає зі збільшенням ефективних радіусів взаємодіючих частинок, так при цьому зростає величина поляризованості останніх.

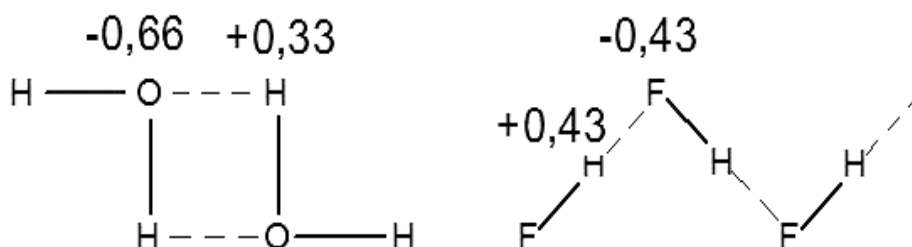
У табл. 1.9 показано вплив взаємодії на енергію молекул у рідкому стані.

У реальних об'єктах у чистому вигляді зустрічається тільки дисперсійна взаємодія, орієнтаційна взаємодія завжди супроводжується дисперсійною взаємодією, орієнтаційна взаємодія завжди супроводжується дисперсійною і індукційною.

Ван-дер-Ваальсовим взаємодіям властива невелика енергія (табл. 1.9), співмірна з енергією теплового руху частинок і приблизно на порядок менша енергії хімічного зв'язку. Ці сили відрізняються від ковалентних відсутністю спрямованості і насичуваності, а також тим, що вони проявляються на значно більших відстанях.

1.3.5 Водневий зв'язок

Сполука водню з сильно електронегативними неметалами, такими, як F, N, O, мають аномально високі температури кипіння, що зумовлено специфічною взаємодією між молекулами, що містять водень. Така взаємодія називається водневим зв'язком, яка забезпечується Ван-дер-Ваальсовими силами і існує між протоном, хімічно зв'язаним в одній молекулі, і атомом, наприклад F, N, O, Cl, S, що належить іншій молекулі.



Енергія водневого зв'язку (5 ... 25 кДж / моль) більша, ніж енергія орієнтаційної, індукційної або дисперсійної взаємодії (до 16 кДж / моль), але приблизно в десять разів менша енергії звичайного хімічного зв'язку. Водневий зв'язок іноді визначає структуру речовини, помітно впливає на фізико-хімічні властивості і відіграє важливу роль у процесах кристалізації і розчинення речовин, утворення кристалогідратів, асоціації молекул та ін. Прикладом молекулярних асоціатів можуть служити фторид водню $(\text{HF})_n$, вода (H_2O) .

Таблиця 1.9

Внесок різних взаємодій у повну Ван-дер-Ваальсову енергію рідкого стану, кДж/моль

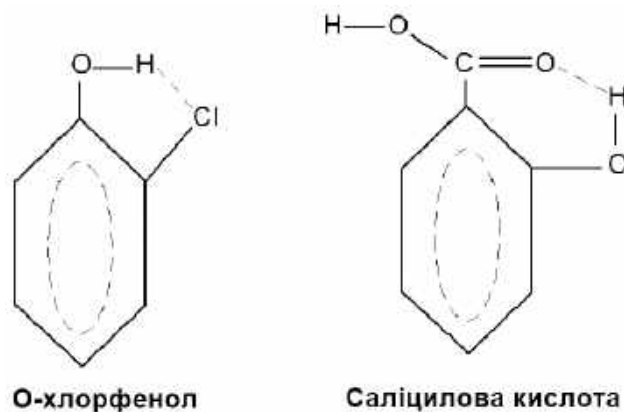
Молекула	Типи взаємодії			Сума	Т _{кип} , К	Теплота випаровування, кДж/моль
	Орієнтаційна	Індукційна	Дисперсійна			
Ar	0	0	8,50	8,50	76	6,70
CO	0,01	0	8,75	8,76	81	5,85
HCl	3,3	1,00	16,80	21,10	188	16,30
NH ₃	13,3	1,55	14,70	29,55	239,6	23,40
H ₂ O	36,3	1,92	9,0	47,22	373,1	39,30

Внаслідок асоціації фтороводнева кислота слабкіша у порівнянні з іншими галогенводневими кислотами. Температури кипіння HF, H₂O, NH₃, спиртів аномально високі внаслідок утворення водневих зв'язків.

Крім молекулярних водневих зв'язків зустрічаються і внутрішньо-молекулярні, тобто утворюються між атомами однієї і тієї ж молекули. Нижче зображено дві молекули з внутрішньо молекулярним зв'язком.

При утворенні внутрішньо молекулярного водневого зв'язку втрачається здатність до асоціації молекул, тому сполуки з такими зв'язками більш леткі, добре розчиняються в органічних розчинниках і менш реакційноздатні.

Водневі зв'язки відіграють велику роль в хімії органічних сполук і в хімії життєвих процесів. Від їх наявності та розташування часто залежить структура комплексних сполук з органічними лігандами.



1.3.6 Металевий зв'язок

Характерною особливістю кристалічних решіток металів є висока електропровідність, тобто електрони можуть досить вільно переміщатись в об'ємі металу. Наслідком цього є непрозорість металів і металевий блиск. Метод молекулярних орбіталей дозволяє задовільно пояснювати металевий зв'язок, при утворенні якого кількість молекулярних орбіталей дорівнює сумі атомних. Навіть якщо врахувати тільки зовнішні електрони, яких у металів, як правило, один або два, то при утворенні зв'язку з N атомів виходить 2N молекулярних орбіталей. Якщо різниця енергій самої "нижньої" і самої "верхньої" орбіталей – ΔE , то у окремих молекулярних орбіталях вона дорівнює $\Delta E/N$. Величина ΔE становить кілька вольт, N приблизно відповідає числу Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$), різниця енергій молекулярних орбіталей мала ($\approx 10^{-23}$ В), тому електрони легко можуть переходити з однієї молекулярної орбіталі на іншу і, відповідно, переміщатись в об'ємі металу.

У кристалічній решітці металу немає локалізованого зв'язку між будь-якими двома атомами. Там здійснюється так званий делокалізований хімічний зв'язок. Метал можна розглядати, як складову з катіонів, пов'язаних один з одним електронним газом.

Елементи-метали (більше 80 в таблиці Д. І. Менделєєва) утворюють (крім ртуті) у звичайних умовах кристалічні прості речовини і є основою сучасних конструкційних матеріалів людства. Металевий зв'язок утворюють елементи, в атомах яких на зовнішньому енергетичному рівні мало (у порівнянні із загальним числом зовнішніх енергетично близьких орбіталей) валентних електронів, що мають, крім того, низькі значення енергії іонізації. Металевий зв'язок характерний для металів у твердому і рідкому станах, проте, у пароподібному, що складається з окремих одно- і двоатомних молекул, атоми металів пов'язані між собою ковалентними зв'язками. Металевий зв'язок має деяку схожість з ковалентним, оскільки в його основі лежить усуспільнення валентних електронів. Однак електрони, які реалізують ковалентний зв'язок, локалізовані поблизу атомів і міцно з ними пов'язані, а ті, що здійснюють металевий зв'язок, вільно переміщаються по кристалу та належать усім його атомам. Тому кристали з ковалентними зв'язками крихкі, а з металічними – пластичні, їх легко деформувати під дією механічних навантажень, витягнути в дріт, зкатати в тонкі листи. Золото, наприклад, можна зкатати в листи товщиною близько 0,003 мм, які використовують для позолоти предметів, виробів.

Метали є хорошими провідниками першого роду (електронна провідність), оскільки мають делокалізовані вільні електрони. З підвищенням температури, коливання атомів (іонів) решітки міцнішають, що ускладнює спрямоване переміщення електронів у електричному полі і знижує електропровідність (негативний температурний коефіцієнт електропровідності металів). При низьких температурах амплітуда коливання іонів зменшується, решітка упорядковується і електропровідність різко зростає, більшість металів стають надпровідниками. Метали характеризуються високою теплопровідністю через рухливість електронів і коливальних рухів вузлів решіток. Щільність металу тим менша, чим нижче атомна маса і чим більше радіус його атома. Найлегший з металів - літій ($d = 0,53 \text{ г/см}^3$), найважчий - осмій ($d = 22,6 \text{ г/см}^3$). Метали зі щільністю менше 5 г/см^3 називають легкими, інші - важкими.

Різноманітні температури плавлення і кипіння металів. Самий легкоплавкий – ртуть ($t_{\text{пл}} = 38,9 \text{ }^\circ\text{C}$), найтугоплавкіший – вольфрам ($t_{\text{пл}} = 3390 \text{ }^\circ\text{C}$). Метали, що плавляться при температурі понад $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, називають тугоплавкими, нижче – легкоплавкими. Велика відмінність у температурах плавлення і кипіння пояснюється різницею міцності кристалічних решіток. У "чистому" вигляді металевий зв'язок характерний лише для лужних і лужно-земельних металів. У решти – частина валентних електронів локалізована,

тобто здійснює ковалентні зв'язки між атомами. Оскільки вони міцніші металевих, то у перехідних металів температури плавлення і кипіння трохи вище, ніж у лужних і лужно-земельних.

Метали мають різну твердість. Найтвердіший – хром (ріже скло), а самі м'які – калій, рубідій і цезій (легко ріжуться ножом).

Головна хімічна властивість металів – здатність бути відновниками в різних реакціях, що пов'язано з низькою енергією іонізації металів, тобто з особливостями металевого зв'язку. Наприклад, алюміній застосовується для відновлення металів з оксидів (алюмотермія) з метою отримання чистих тугоплавких металів (V, Cr, Mn):



Суміш оксидів заліза з алюмінієвим порошком (термітний склад) використовують для зварювання сталі, а також в запальних боєприпасах:



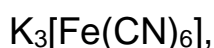
Алюміній у вигляді пудри в суміші з окиснювачами (KNO_3 , NH_4ClO_4 , KMnO_4 та ін.) застосовують для отримання горючих і вибухових речовин, ракетного палива, амоналу (Al , NH_4NO_3), амотолу (NH_4NO_3 , Al , тротил).

Більшість відомих сполук металів (інтерметалічні сполуки) з металевими решітками (Cu_3Au , MgCd , AlCo та ін.) – тверді розчини вуглецю, азоту, водню, а також сполуки цих елементів з перехідними металами. Ці сполуки мають металевий зв'язок.

У табл. 1.10 наведені деякі властивості металів порівняно з аналогічними властивостями кристалів з решітками інших типів: алмаза (атомна), хлорид натрію (іонна) і сірки (молекулярна решітка).

1.3.7 Хімічні зв'язки в комплексних сполуках (КС), їх склад і особливості властивостей

Комплексні (координаційні) сполуки мають складну структуру і склад. У цих сполуках можна виділити центральний атом (іон) – комплексоутворювач – і безпосередньо пов'язані з ним молекули або іони, які розташовані навколо комплексоутворювача і називаються лігандами, а кількість лігандів – координаційним числом (КЧ) комплексоутворювачами. Комплексоутворювач і ліганди утворюють внутрішню сферу (комплекс) КС – при написанні її поміщають у квадратні дужки. Іони, які оточують комплекс, утворюють зовнішню сферу сполуки. Наприклад, комплексне з'єднання $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ слід записувати в такий спосіб:



де $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – внутрішня сфера сполуки; 3K^+ – зовнішня сфера КС; Fe^{3+} – комплексоутворювач; 6 CN^- – ліганди. Координаційне число комплексоутворювача дорівнює шести (КЧ = 6).

Таблиця 1.10

Деякі характеристики речовини (при 298 К)

Речовина	Енергія кристалічної решітки, кДж/моль	Температура плавлення, °С	Густина, см ³	Електрична провідність, Ом · см ⁻¹	Теплопровідність, Вт/(см·К)
Ag	288	961	10,50	$6,3 \cdot 10^5$	4,23
Cu	340	1083	8,92	$6,0 \cdot 10^5$	4,18
Au	344	2063	19,30	$4,6 \cdot 10^5$	2,93
Al	310	660	2,70	$3,8 \cdot 10^5$	2,09
Na	109	98	0,97	$2,4 \cdot 10^5$	1,34
Mg	150	651	1,74	$2,2 \cdot 10^5$	1,59
Mo	651	2620	10,24	$1,3 \cdot 10^5$	1,46
W	842	3370	19,30	$1,8 \cdot 10^5$	1,67
Zn	131	420	7,14	$1,7 \cdot 10^5$	1,13
Co	440	1495	8,9	$1,6 \cdot 10^5$	0,67
C(алмаз)	480	3500	3,51	$10 \cdot 10^{-14}$	0,04
S	-	113	2,07	$1,0 \cdot 10^{-17}$	-
NaCl	770	801	2,16	$1,0 \cdot 10^{-17}$	-

Комплексоутворювачами можуть бути як метали (атоми або іони), так і неметали. Найбільш характерне комплексоутворення для перехідних металів. Як комплексоутворювачі серед неметалів найчастіше зустрічаються В, Р, Si, As, наприклад, у комплексних сполуках К $[\text{BF}_4]$, H_2 $[\text{SiF}_6]$ і т.д.

Лігандами можуть бути нейтральні молекули (H_2O , NH_3 , Co , No , NO_2 , спирти, аміни, олефіни і т. д.), іони (OH^- , Br^- , Cl^- , F^- , CN^- , CNS^- , I^- і т.д.).

Деякі комплексні сполуки, їх складові частини наведено в табл. 1.11, з якої видно, що комплексами можуть бути катіони, аніони або нейтральні сполуки (зовнішня сфера відсутня, як у прикладах 4 і 6).

Хімічний зв'язок у КС. Класична теорія валентності не може пояснити механізм утворення КС, наприклад, чому нейтральна молекула CoCl_3 може приєднувати п'ять молекул аміаку або води з утворенням КС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5] \text{Cl}_3$ і $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5] \text{Cl}_3$ відповідно. Утворення зв'язків у комплексних сполуках, особливості їх властивостей дозволяють пояснити закони квантової механіки.

Метод валентних зв'язків (ВЗ). Між комплексоутворювачем і лігандами реалізується донорно-акцепторний зв'язок, в якому ліганди виступа-

ють донорами електронних пар, а комплексоутворювачі - акцептором електронних пар. Донорно-акцепторний механізм схематично можна зобразити так:



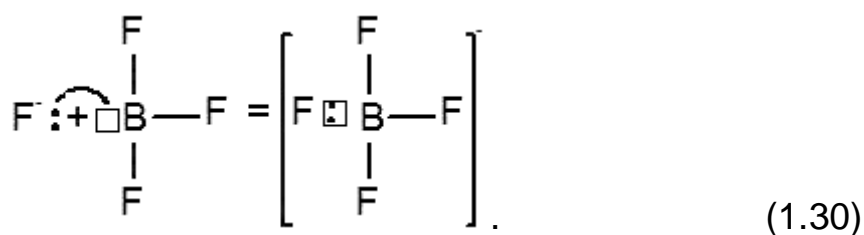
де А – донор електронної пари (атом, іон, молекула); В□ – акцептор електронної пари (атом, іон).

Таблиця 1.11

Приклади комплексних сполук, їх склад

№ п/п	Формула комплексної сполуки	Комплексний іон (комплекс)	Комплексоутворювач	Ліганди	Зовнішня сфера
1	$K_4[Fe(CN)_6]$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	Fe^{2+}	$6CN^-$	$4K^+$
2	$Na_3[AlF_6]$	$[AlF_6]^{3-}$	Al^{3+}	$6F^-$	$3Na^+$
3	$[Cd(NH_3)_4]SO_4$	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	Cd^{2+}	$4NH_3$	SO_4^{2-}
4	$[Fe(CO)_5]$	$[Fe(CO)_5]$	Fe^0	$5CO^0$	-
5	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$	Pt^{4+}	$\begin{cases} 4NH_3 \\ 2Cl^- \end{cases}$	$2Cl^-$
6	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]^0$	Pt^{4+}	$\begin{cases} 2NH_3 \\ 4Cl^- \end{cases}$	-
7	$H_2[SiF_6]$	$[SiF_6]^{2-}$	Si^{4+}	$6F^-$	$2H^+$

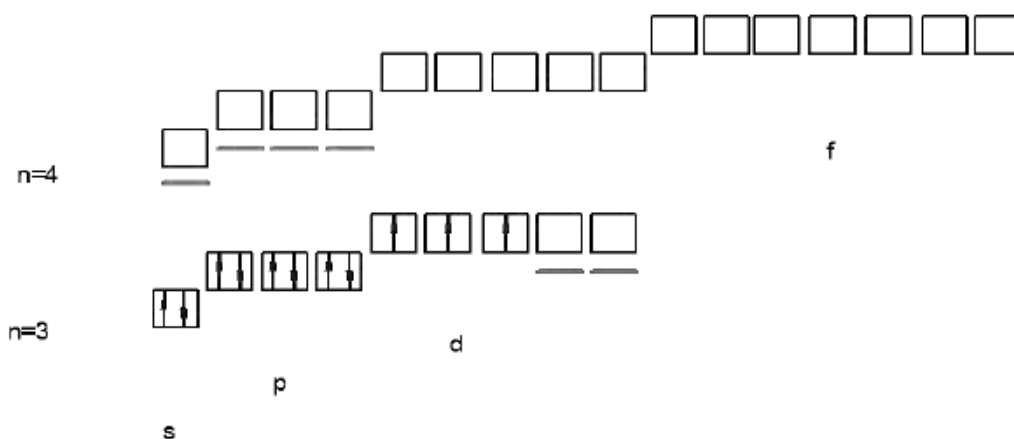
Наприклад, при взаємодії молекул BF_3 з іоном F^- отримаємо



В утворенні донорно-акцепторних зв'язків КС беруть участь s-, p-, d- і f- орбіталі комплексоутворювача. Структура комплексів визначається електронною будовою комплексоутворювача і залежить від природи лігандів.

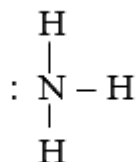
Розглянемо утворення комплексу $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$.

Електронна формула $Cr^{3+} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^0$, а енергетичні підрівні на третьому і четвертому рівнях мають вигляд:

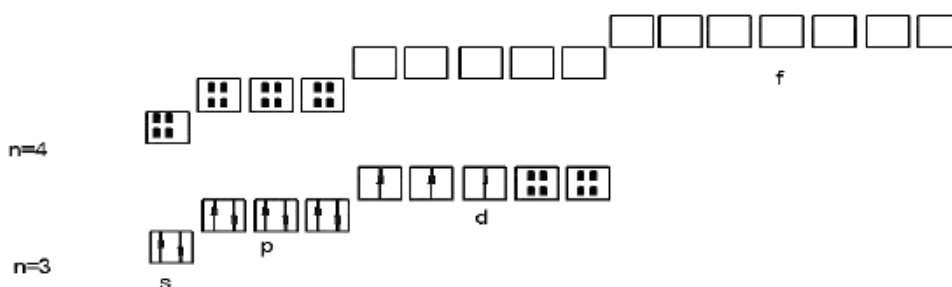


Видно, що комплексоутворювач (Cr^{3+}) має вільні енергетичні комірочки (орбіталі) - дві d-, одну s-, три p-орбіталі, необхідні для утворення зв'язків з шістьма лігандами-молекулами NH_3 .

Кожна молекула аміаку має вільну електронну пару атома азоту (донор електронної пари):

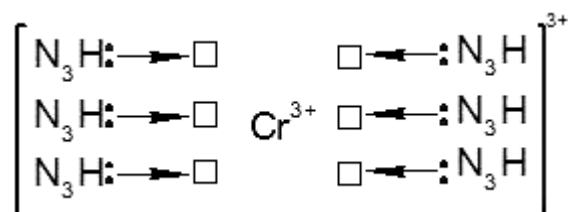


При утворенні комплексу шість електронних пар молекул аміаку надходять на шість вільних орбіталей іона Cr^{3+} , умовно позначених точками:



Спостерігається гібридизація АО типу d^2sp^3 з утворенням шести g - гібридних орбіталей комплексоутворювача Cr^{3+} ; структура комплексу $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ при такому типі гібридизації АО – октаедрична (рис. 1.15).

Схематично утворення зв'язків у комплексному іоні $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ можна подати так:



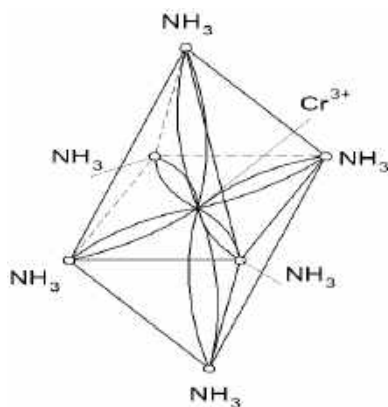


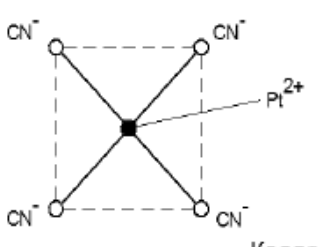
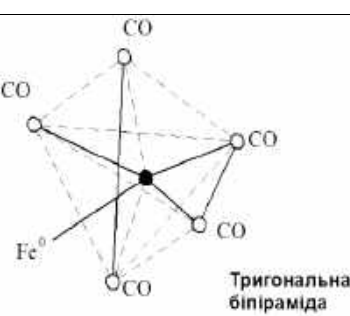
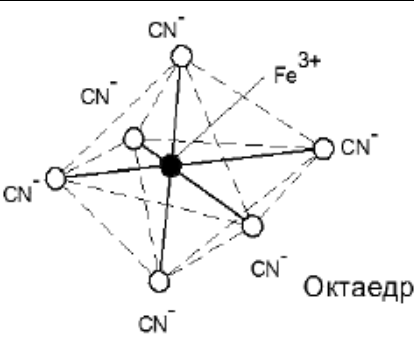
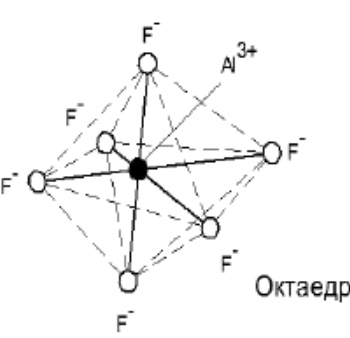
Рис. 1.15. Структура комплексу $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

З електронної будови комплексу можна зробити висновок, що комплексоутворювач має три неспарених електрони, і тому проявляє парамагнітні властивості. У табл. 1.12 наведено просторові структури деяких комплексів.

Таблиця 1.12

Просторові структури деяких комплексів

Комплекс	Комплексоутворювач	Тип гібридизації АО комплексоутворювача	Структура комплексу
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ag^+	sp	
$[\text{HgI}_3]^-$	Hg^+	sp^2	
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Cu^{2+}	sp^3	

Комплекс	Комплексоутворювач	Тип гібридизації АО комплексоутворювача	Структура комплексу
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	Pt^{2+}	dsp^2	 <p>Квадрат</p>
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	Fe^0	dsp^3	 <p>Тригональна біпіраміда</p>
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Fe^{3+}	d^2sp^3	 <p>Октаедр</p>
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	Al^{3+}	sp^3d^2	 <p>Октаедр</p>

Теорія кристалічного поля розглядає вплив лігандів на d-орбіталі комплексоутворювача. Форма і розташування d орбіталей показано на рис. 1.16.

У вільному іоні енергії всіх d-електронів одного і того ж енергетичного рівня рівноцінні між собою (рис.1.16).

Ліганди, які приєднуються до комплексоутворювача, є негативними іонами або полярними молекулами, орієнтованими до комплексоутворювача негативними зарядами. Уявімо собі, що ліганди утворюють рівномірне сферичне електростатичне поле, в центрі якого знаходиться центральний іон - комплексоутворювач. У цьому гіпотетичному випадку енергія d орбіталей за рахунок відразливої дії лігандів зростає на однакову величину – всі d-орбіталі при цьому будуть енергетично рівноцінні (рис. 1.16, б).

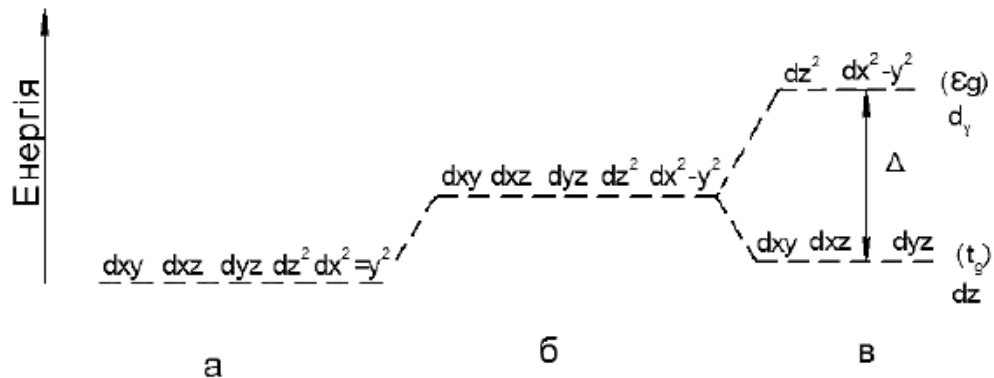
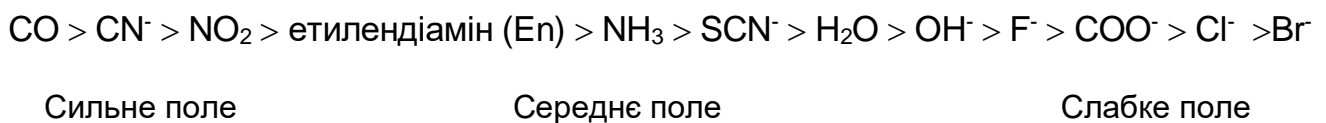


Рис. 1.16. Схема енергетичних рівнів d орбіталей центрального іона:
 а – вільний іон; б – іон у гіпотетичному сферичному полі;
 в – іон в октаедричному полі лігандів

Різницю в енергіях рівнів e_g і t_{2g} називають енергією розщеплення (її позначають Δ) і визначають за спектрами поглинання комплексних сполук. Величина Δ залежить від природи комплексоутворювача і природи лігандів: ліганди, які утворюють більш сильні поля, призводять до сильнішого розщеплення енергетичних рівнів – більшому значенню Δ . За величиною енергії розщеплення ліганди утворюють спектрохімічний ряд, що характеризує "силу" лігандів.



При цьому взаємне розташування лігандів з близькими значеннями Δ може змінитися при переході до іншого комплексоутворювача або ж при зміні його заряду.

Зліва в спектрохімічному ряду знаходяться ліганди, які утворюють найбільш сильне поле, а справ - слабе.

Електрони центрального іона розподіляються по d-орбіталях так, щоб утворилася система з мінімальною енергією. Цього можна досягти двома способами: розміщенням електронів на d_e -орбіталях або ж рівномірним їх розміщенням по всіх d-орбіталях згідно з правилом Хунда: якщо загальна

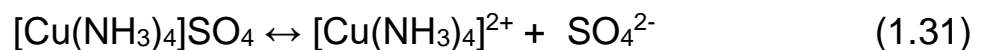
кількість на d- орбіталях центрального іона не перевищує трьох, то електрони розташовуються на орбіталях d_{ϵ} . Так, три d-електрона іона Cr^{3+} ($\dots 3s^2 3p^6 3d^3 4s^0$) займають три d_{ϵ} -орбіталі комплексоутворювача.

Ситуація змінюється, якщо на d-орбіталях центрального іона знаходиться велика кількість електронів. З одного боку, розміщення їх згідно з правилом Хунда потребує витрат енергії для переходу деяких електронів на d_{γ} -орбіталі. З іншого боку, при розміщенні максимальної їх кількості на d_{ϵ} -орбіталях правило Хунда порушується і необхідно затратити енергію для перенесення деяких електронів на орбіталі, де вже є по одному електрону. Тому, якщо поле слабке (мале значення енергії розщеплення Δ), то енергетично більш вигідним є рівномірне (за правилом Хунда) розташування d-електронів по всіх d комірках, – при цьому утворюється високоспіновий парамагнетичний комплекс. У разі сильного поля (велике значення Δ) енергетично більш вигідне розміщення максимальної кількості електронів на d_{ϵ} -орбіталях - при цьому утворюється низькоспіновий комплекс.

Наприклад, комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$ парамагнітний, а $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ - діамагнітний. Положення лігандів F^- і CN^- у спектрохімічному ряду показує, що іону CN^- характерна значно більша енергія розщеплення Δ , ніж іону F^- . Тому в цих комплексах електрони центрального іона Co^{3+} ($\dots 3d^6 4s^0$) розподіляються по d-орбіталях так, як показано на рис. 1.17: комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$ – високоспіновий, а комплекс $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ – низькоспіновий.

Дисоціація комплексних сполук

Комплексні сполуки в полярних розчинниках ($\text{H}_2\text{O}_{(p)}$, $\text{NH}_3_{(p)}$ і т. д.) легко дисоціюють на внутрішню і зовнішню сфери. Наприклад, дисоціацію сполуки $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ записують у вигляді



і називають первинною. Вона протікає аналогічно сильним електролітам, так як зв'язок між комплексом і зовнішньою сферою іонний. Дисоціація практично необоротна. Константу процесу (1.31) називають константою дисоціації K_d :

$$K_d = \frac{C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}}{C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4}}, \quad (1.32)$$

де $C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}}$, $C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4}$ – концентрація частинок $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, SO_4^{2-} , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ відповідно.

Для рівноважних концентрацій частинок

$$K_d = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4]}, \quad (1.33)$$

де [] – рівноважні концентрації зазначених частинок.

Таким чином, у полярних розчинниках КС, які мають зовнішню сферу - сильні електроліти (провідники другого роду). КС без зовнішньої сфери, наприклад $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ і $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, у полярних розчинниках не проводять електричний струм.

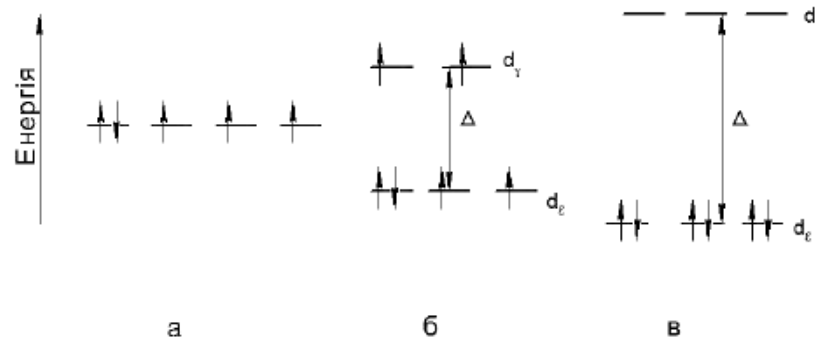


Рис. 1.17. Розподіл електронів іона по: а – у гіпотетичному сферичному полі; б – у слабкому октаедричному полі лігандів (комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$); в – у сильному октаедричному полі лігандів (комплекс $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$)

Самі комплекси дисоціюють слабо, тому що донорно - акцепторні зв'язки між комплексоутворювачем і лігандами стійкі до дії полярних розчинників. Процеси дисоціації комплексів - оборотні, їх називають вторинними, вони протікають з розпадом на комплексоутворювач і ліганди.

Наприклад,



Константа дисоціації комплексного іона по типу (1.34) називається константою його нестійкості (K_n). Для процесу (1.34)

$$K_n = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} \quad (1.35)$$

де $C_{\text{Cu}^{2+}}$, C_{NH_3} , $C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$ – концентрації відповідних частинок в певний момент часу.

Для рівноважних концентрацій

$$K_n = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} \quad (1.36)$$

Константи нестійкості комплексних іонів характеризують стійкість комплексів. При цьому чим менша K_n , тим менше дисоціює комплекс, тобто він більш стійкий до дисоціації. Чисельні значення K_n залежать від природи комплексів і температури. У табл. 1.12 наведено чисельні значення констант нестійкості деяких комплексів при температурі 298 К у водних розчинах

(визначені різними експериментальними методами). У довідковій літературі, як правило, наведені значення pK_H – негативні десяткові логарифми значень K_H :

Наприклад, комплексний іон $[Fe(CN)_6]^{3-}$ більш стійкий до дисоціації у водних розчинах, ніж $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (константи нестійкості $1,0 \cdot 10^{-31}$ і $1,0 \cdot 10^{-24}$ відповідно):

$$pK_H = - \ln K_H. \quad (1.37)$$

Для характеристики стійкості комплексів можна користуватися і величиною зворотної K_H , яку називають константою стійкості ($K_{ст}$):

$$K_{ст} = \frac{1}{K_H}. \quad (1.38)$$

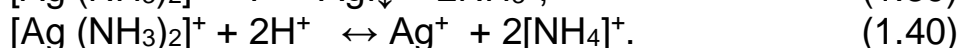
Таблиця 1.12

Чисельне значення констант нестійкості деяких комплексів при температурі 298 К

Комплекс	K_H	pK_H	Комплекс	K_H	pK_H
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$9,33 \cdot 10^{-13}$	12,3	$[Ag(CN)_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	21,00
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$9,77 \cdot 10^{-9}$	8,01	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$5,89 \cdot 10^{-8}$	7,23
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$4,07 \cdot 10^{-5}$	4,39	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$7,08 \cdot 10^{-16}$	15,15
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$	31,0	$[Au(CN)_2]^-$	$5,01 \cdot 10^{-39}$	38,30
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$	24,0	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$	16,00
$[HgI_4]^{2-}$	$1,38 \cdot 10^{-30}$	29,86	$[CuOH]^+$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	6,00
$[Fe(CNS)]^{2+}$	$9,33 \cdot 10^{-4}$	3,03	$[AlF_6]^{3-}$	$1,45 \cdot 10^{-20}$	19,84

Чим більше значення $K_{ст}$, тим більше стійкий комплекс до дисоціації. Стійкість комплексів залежить від багатьох причин. Як правило, стабільність комплексу зростає зі збільшенням зарядів комплексоутворювача, лігандів та зі зменшенням розмірів останніх. Чим вище здатність центральних частинок до комплексоутворення, тим стійкіше утворюється комплекс з лігандами.

Дисоціація комплексних іонів – процес оборотний, тому для усунення рівноваги користуються принципом Ле-Шательє. Наприклад, якщо зв'язати хімічні частинки, які утворюються при дисоціації комплексних іонів, то комплекс розпадається. Так, введенням у водний розчин йодид-іонів (I^-) або ж іонів H^+ комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$ зруйнується:



Процес (1.40) пояснюється тим, що у іона $[NH_4]^+$ $K_H = 5,4 \cdot 10^{-10}$, тобто менше, ніж у іона $[Ag(NH_3)_2]^+$, у якого $K_H = 6,8 \cdot 10^{-8}$, тому рівновага процесу зміщується вправо, в напрямку руйнування комплексу $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Глава 2 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ЯВИЩА

Електрохімія вивчає процеси, пов'язані із взаємним перетворенням хімічної та електричної енергій. Перетворення хімічної енергії в електричну реалізується в хімічних джерелах струму. Хімічні перетворення під впливом електричної енергії відбуваються при електролізі.

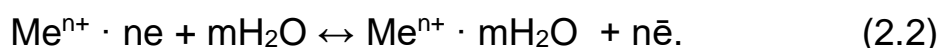
2.1 Хімічні джерела струму (ХДС)

2.1.1 Механізм виникнення електродних потенціалів металів у ХДС

Для перетворення хімічної енергії окисно-відновних реакцій (ОВР) в електричну однією з необхідних умов є наявність потенціалів електродів, яку називають ЕРС:

$$\varepsilon = \varphi_2 - \varphi_1. \quad (2.1)$$

Уявімо, що пластина металу (наприклад, цинку, заліза і т. д.) занурена у воду (полярний розчинник). Іони металу поверхневого шару характеризуються надлишком вільної енергії в порівнянні з іонами в об'ємі. Так як усі системи прагнуть до мінімальної енергії, то поверхня металу взаємодіє з полярними молекулами води (адсорбція). В результаті цього зв'язок поверхневих іонів з іншими слабшає, енергія Гіббса (ΔG) системи зменшується, й іони металу, відриваючись від поверхні, переходять у розчинник. Внаслідок цього виникає електростатичне тяжіння між іонами, що перейшли у розчин, і протилежно зарядженою пластинною металу. Це перешкоджає подальшому перебігу цього процесу. В системі встановлюється динамічна рівновага:



Катіони, що вийшли з металу у розчин, і електрони, які залишилися на металі, утворюють подвійний електричний шар на межі розподілу фаз "метал – розчин", подібної конденсатору, одна з обкладок якого – поверхня пластини, а інша – шар іонів у розчині біля поверхні металу. На межі "метал – розчин" виникає стрибок потенціалу – так званий електродний потенціал (рис. 2.1.)

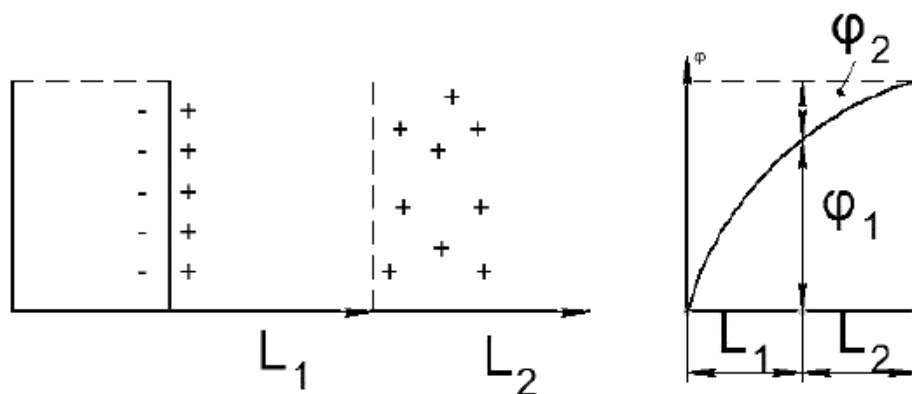


Рис. 2.1. Схема подвійного електричного шару (а) і зміна потенціалу в ньому (б) (L₁ - адсорбційний шар; L₂ - дифузний шар)

Електродний потенціал φ можна уявити як суму потенціалів φ_1 у шарі строго орієнтованих катіонів у поверхні металу (адсорбційний шар) і φ_2 у шарі дифузно дезорієнтованих катіонів (дифузний шар), тобто

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$$

Здатність віддавати іони в розчин у різних металів виражена неоднаково і залежить від енергії сублімації металу, іонізації його атомів і сольватації (для водних розчинів - гідратації) іонів. Чим менше енергія сублімації і іонізації та чим більша енергія сольватації (гідратації), тим вище здатність металу віддавати іони в розчин.

Загальноприйнято приписувати електроду знак потенціалу, що виникає на поверхні в подвійному електричному шарі. Залежно від природи металу і електроліту виникнення стрибка потенціалу на межі поділу фаз "метал - розчин" має свої особливості.

Розглянемо різні випадки.

1. Стрибок потенціалу зумовлений виходом іонів з металу, опущеного в розчин електроліту, або адсорбцією на металі його іонів з розчину в цьому випадку відповідає рівновазі (2.2). У активних металів з низькою енергією іонізації і сублімації (Zn, Mg, Fe та ін.) ця рівновага зміщена вправо, і електрод набуває негативного заряду (рис. 2.2). Пасивні, тобто малоактивні метали (Cu, Bi, Ag) з високими енергіями іонізації і сублімації характеризуються зміщенням рівноваги (2.2) вліво – на поверхні адсорбуються іони металу з розчину, і електроди отримують позитивний заряд (рис. 2.2).

Слід пам'ятати, що знаки навіть одних і тих же електродів у ХДС можуть бути різними в залежності від потенціалу інших електродів.

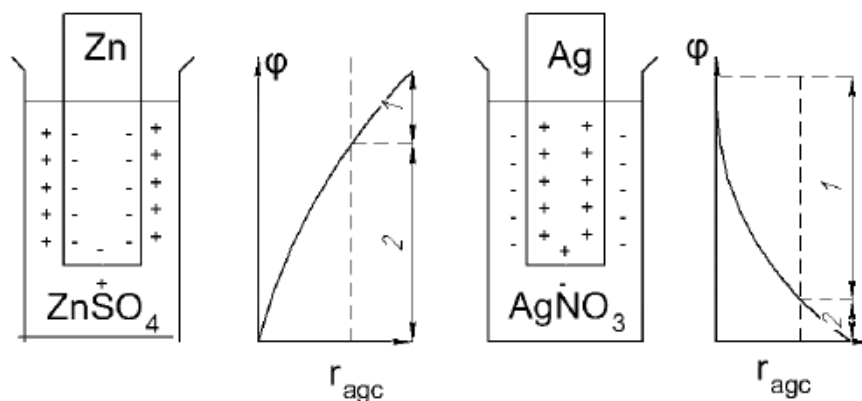


Рис. 2.2. Механізм утворення подвійного електричного шару і стрибок потенціалу ϕ під час занурення цинку в водний розчин $ZnSO_4$ і срібла – в розчин $AgNO_3$;
 адсорбційна складова стрибка потенціалу;
 дифузійна складова стрибка потенціалу;
 $r_{адс}$ - товщина адсорбційного шару

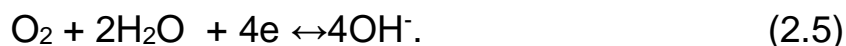
2. Потенціали "газових" електродів. Благородні метали (Au, Pt, Ag і т. д. з високою енергією іонізації і сублимації) не створюють різниці потенціалів у результаті виходу іонів у розчин. Істотна роль у виникненні стрибка потенціалів у цьому випадку належить вибірковій адсорбції молекул, атомів або іонів середовища. Це можна спостерігати, наприклад, на водневому платиновому електроді, покритому високодисперсною платиною (платиновою "чорнотою") і зануреному в 2Н розчин H_2SO_4 , через який пропускають газоподібний водень. Молекули водню адсорбуються на платині і частково розпадаються на атоми (платина – високоактивний каталізатор):



На межі поділу фаз встановлюється рівновага:



якій відповідав би певний потенціал. Схематично водневий електрод позначають $H^+ | H_2, Pt$. Існують і інші "газові" електроди, наприклад, кисневий $4OH^- | O_2 + 2 H_2O, Pt$, на межі поділу фаз якого протікають процеси



У цих прикладах платина не розчиняється, а є джерелом, яке поглиниє електрони.

Потенціал водневого електрода при концентрації іонів водню $[H^+] = 1 \text{г-іон/л}$ (2Н розчин H_2SO_4), тиску газоподібного водню $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і темпера-

турі 298 К умовно прийнятий таким, що дорівнює нулю. Такий водневий електрод називають стандартним (або нормальним) і використовують як електрод порівняння при визначенні стандартних електродних потенціалів металів, оскільки абсолютні значення їх електродних потенціалів визначити не вдається (рис. 2.3).

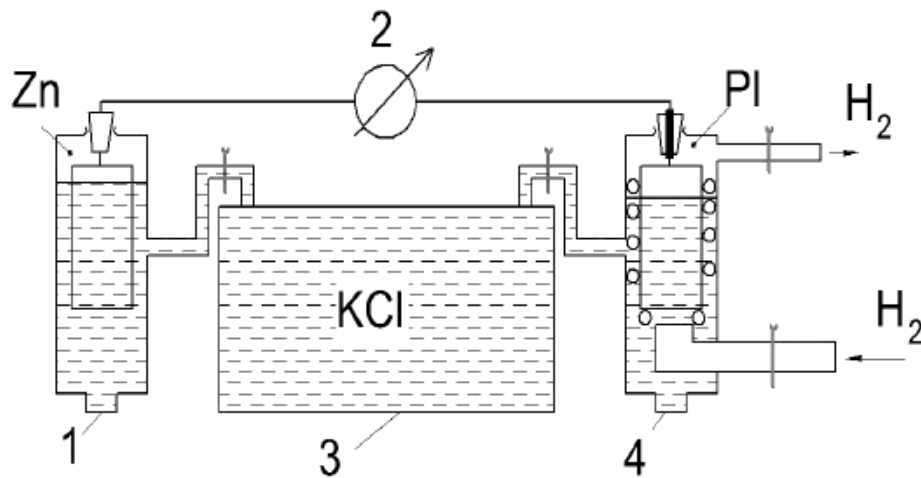


Рис. 2.3. Гальванічне коло для вимірювання стандартного електродного потенціалу металу:
 1 - визначуваний електрод; 2 - гальванометр;
 3 - розчин хлорида калія; 4 - стандартний водневий електрод

3. Інертний електрод (Pt, Au, Ag і т. д.) опущений у розчин, що містить окислену або відновлену форму якої-небудь сполуки. Наприклад, в якості такої сполуки використаний FeCl₃ (розчин). В системі спостерігається рівновага



Потенціал інертного електрода визначено співвідношенням активностей окисленої і відновленої форм іонів (у розбавлених розчинів активність приблизно дорівнює концентрації). Причиною виникнення стрибка потенціалу в цьому випадку є окисно-відновний процес (2.6) на поверхні електрода, який призводить до утворення подвійного електричного шару.

Аналіз розглянутих процесів показав, що електродні потенціали металів залежать від таких факторів:

- природи металу;
- природи середовища, в якій знаходиться електрод (природи розчинів, типу розчинника і т. д.);
- температури;
- активності потенціалвизначуваних частинок середовища, в якому знаходиться електрод (наприклад, катіонів металу, іонів H⁺).

Відомо, що активність a пов'язана з концентрацією співвідношенням

$$a = \gamma \cdot c, \quad (2.7)$$

де γ – коефіцієнт активності. При малих концентраціях $\gamma \approx 1$ і $a \approx c$. Математична залежність описана Нернстом у рівнянні, що носить його ім'я:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (2.8)$$

де φ , φ^0 – рівноважний і стандартний електродний потенціали металу відповідно; T – абсолютна температура; n – валентність металу (або заряд потенціалвизначаючих іонів); F – число Фарадея; R – універсальна газова стала; a – активність потенціалвизначуваних іонів (катіонів металу, іонів H^+).

За умови, що $a \approx c$, рівняння (2.8) набуде вигляду

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln c. \quad (2.9)$$

При стандартних умовах ($T = 298K$, $p = 1,01 \cdot 10^5$ Па) рівність (2.8) запишемо у вигляді, зручному для розрахунку:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg c; \quad (2,3 \ 8,31 \cdot 298) / 96500 = 0,059. \quad (2.10)$$

Фізичний сенс стандартного електродного потенціалу (з аналізу рівняння Нернста) - це рівноважний електродний потенціал металу, який вимірюється при стандартних умовах, коли активність (концентрація) потенціалвизначуваних іонів, дорівнює одиниці.

З огляду на окисно-відновний механізм процесів на електродах, рівняння Нернста можна записати у вигляді



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{Red}},$$

де a_{ox}, a_{Red} – активність окисленої і відновленої форм речовин відповідно. Стандартні електродні потенціали металів наведено в табл. 2.1.

Ряд стандартних електродних потенціалів металів (ряд активності металів М. М. Бекетова) служить для оцінки їх окислювально-відновлювальних здібностей. Чим менше значення стандартного електродного потенціалу металу, тим сильніші його відновні властивості у водних розчинах, чим воно більше, тим вище окисна здатність металу.

Таблиця 2.1

Ряд стандартних електродних потенціалів

Електрод	Посилення окисних властивостей 																Відновлена форма				
	Li ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Hg ₂ ²⁺		Ag ⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺	
Відновлена форма	Посилення відновлювальних властивостей 	-3,04	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,66	-1,18	-0,76	-0,74	-0,44	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	0,34	0,79	0,80	1,20	1,50	
		ϕ'																			

2.1.2 Гальванічні елементи

Гальванічні елементи – це пристрої, в яких хімічна енергія окисно-відновних реакцій мимовільно перетворюється в електричну. Ці елементи належать до первинних ХДС на відміну від акумуляторів (вторинні ХДС). Конструктивна основа їх - електроди, які контактують з іонопровідними матеріалами - електролітами (провідники другого роду). Реагенти можуть бути в статичному стані або ж їх безперервно подають на електроди, і такі елементи з динамічними умовами подачі окисника і відновника називають *паливними елементами*.

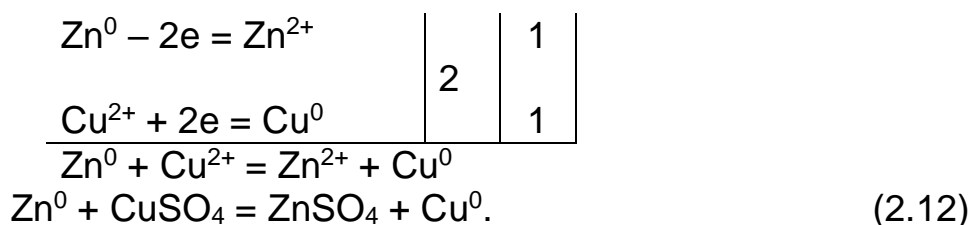
У гальванічних елементах і акумуляторах зазвичай використовують тверді активні метали, у паливних елементах – рідкі або газоподібні.

Первинні джерела струму дозволяють застосовувати укладені в них активні матеріали один раз. Повністю розряджений гальванічний елемент непридатний для подальшого використання, тобто він належить до ХДС одноразового застосування. На відміну від гальванічних елементів акумулятори – джерела струму багаторазового використання.

Будь-яку окисно-відновну реакцію можна проводити або з отриманням електричної енергії, або без її отримання. Розглянемо це на прикладі самодовільної реакції, описуваної рівнянням



Ця реакція – окисно-відновна, яка полягає у відновленні іонів Cu^{2+} електронами, що звільняються при окисленні цинку:



Цю реакцію можна здійснити двома способами:

1. Реагенти безпосередньо контактують один з одним (цинк знаходиться в розчині CuSO_4) - в цьому випадку рух електронів відбувається безпосередньо між реагентами, так як окислювальний і відновний процеси просторово не розділені і виділяється енергія ОВР, яка не є електричною.

2. Окисний і відновний процеси розділені просторово (рис. 2.4.), що й використовують у гальванічному елементі.

З рис. 1.4 видно, що цинк та іони міді (водний розчин) не перебувають у безпосередньому контакті один з одним, а просторово розділені. Отже, іони Cu^{2+} можуть відновлюватись тільки в результаті "перетікання" електронів у зовнішньому ланцюзі по провіднику першого роду (металевий провідник), що з'єднує цинковий і мідний електроди.

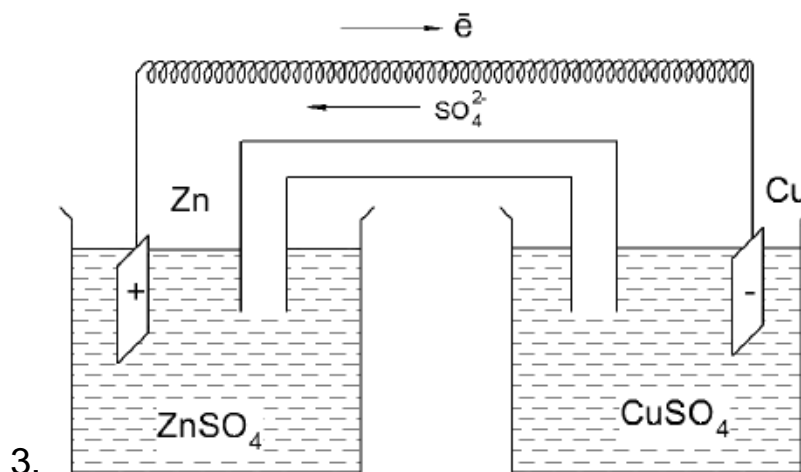


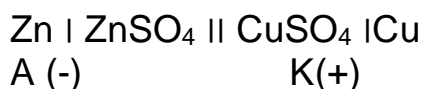
Рис. 2.4. Схема гальванічного елемента Данієля – Якобі

При замиканні ланцюга металевим провідником спрямоване переміщення в ньому електронів можливо лише в разі, якщо потенціали електродів будуть різними, тобто $\varphi_1 \neq \varphi_2$. Система прагне вирівняти потенціали електродів за допомогою проходження струму в ланцюзі, а різниця потенціалів електродів $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ є рушійною силою процесу.

Для перетворення хімічної енергії ОВР в електричну необхідними і достатніми умовами є такі:

- просторове розділення окисного і відновлювального процесів;
- наявність різниці потенціалів електродів;
- замикання зовнішнього ланцюга провідником першого роду, тобто забезпечення спрямованого переміщення електронів з метою здійснення роботи, і внутрішнього ланцюга – електролітом, провідником другого роду - для вирівнювання дифузійних потенціалів.

Схематично гальванічні елементи зображують у вигляді гальванічних ланцюгів. Наприклад, мідно-цинковий елемент Данієля – Якобі можна зобразити у вигляді:



Запис $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}$ означає стрибок потенціалів на межі поділу фаз метал - розчин солі цинку. Позначення $\text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4$ або $\text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+}$ вказує на стрибок дифузійного потенціалу між розчинами в результаті переміщення іонів на межі поділу фаз. У гальванічному ланцюзі анод (-) зображують зліва, а катод (+) – справа. На аноді в гальванічному елементі відбувається окислення, а на катоді – відновлення.

Електрорушійну силу гальванічного елемента визначають як різницю електродних потенціалів металів:

$$\varepsilon = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}, \quad (2.14)$$

де $\varphi_{\text{к}}$, $\varphi_{\text{а}}$ – електродні потенціали катода і анода відповідно.

Електродні потенціали зазвичай розраховують за рівнянням Нернста (2.9), (2.10). При стандартних умовах завдання розрахунку ε спрощується, так як

$$\varphi_{\text{к}} = \varphi_{\text{к}}^0 \quad \text{и} \quad \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{а}}^0, \quad \varepsilon = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0,$$

де $\varphi_{\text{к}}^0$, $\varphi_{\text{а}}^0$ – стандартні електродні потенціали металів (див. табл. 2.1).

ЕРС гальванічного елемента можна розрахувати, користуючись термодинамічними даними.

При оборотному проведенні ОВР і постійних температурі та тиску отримана робота буде максимально корисною роботою реакції $A_{\text{макс}}^{\text{пол}}$ і в цих умовах

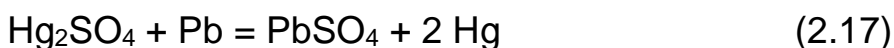
$$A_{\text{макс}}^{\text{пол}} = -\Delta G = -nF\varepsilon, \quad (2.15)$$

де n – кількість електронів, що беруть участь в ОВР; F – число Фарадея; ε – ЕРС ланцюга.

З рівності (2.15) легко визначити ЕРС елемента на основі ОВР:

$$\varepsilon = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (2.16)$$

Приклад 2.1. Окисно-відновну реакцію



використовують у гальванічному елементі – джерелі електричної енергії. Розрахувати на основі термодинамічних даних ЕРС гальванічного елемента при 298К. Процес вважати термодинамічно оборотним. Скласти схему гальванічного ланцюга і вказати напрямок струму в зовнішньому ланцюзі.

Рішення. Для рахунку ЕРС використовують рівняння (2.15):

$$\Delta G^0 = -nF\varepsilon,$$

звідки

$$\varepsilon = -\frac{\Delta G^0}{nF}.$$

Відомо, що

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

Обчислимо ΔG^0 процесу, використовуючи довідкові дані (табл. 2.2.):

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{утв(PbSO_4)}^0 - \Delta H_{утв(Hg_2SO_4)}^0 = -918,1 - (-742,0) = -176,10 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{x.p.}^0 = S_{PbSO_4}^0 + 2S_{Hg}^0 - S_{Hg_2SO_4}^0 - S_{Pb}^0;$$

$$\Delta S_{x.p.}^0 = 35,19 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G_{x.p.}^0 = -176,10 - 298 \cdot 35,19 \cdot 10^{-3} = -186,60 \text{ кДж}.$$

Таблиця 2.2

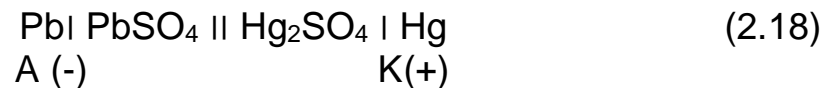
Термодинамічні властивості сполук

Сполука	S^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta H_{утв}^0$, кДж/моль
Hg(p)	76,1	0
PbSO ₄	148,67	- 918,1
Hg ₂ SO ₄	200,83	- 742,0
Pb	64,85	0

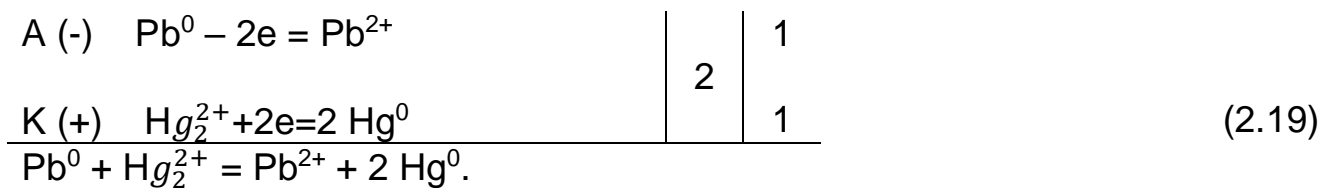
За рівнянням (2.16) обчислимо значення ЕРС:

$$\varepsilon = \frac{186600}{2 \cdot 96500} \approx 0,967 \text{ В}.$$

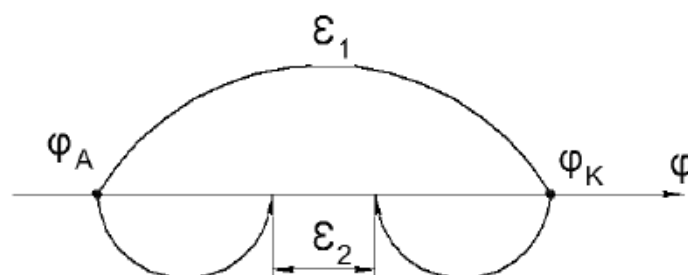
Схема гальванічного ланцюга



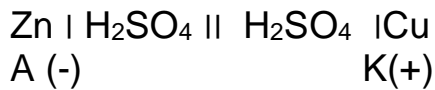
Хімічні реакції в гальванічному елементі:



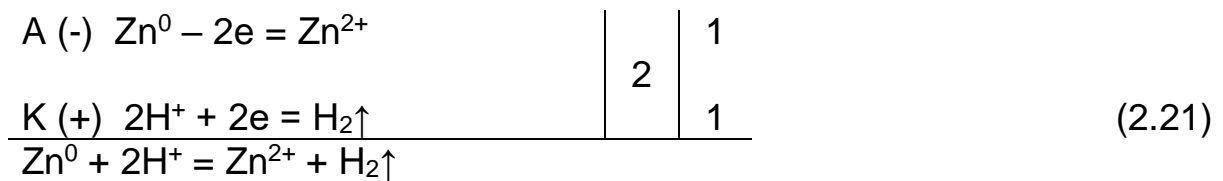
Поляризація в гальванічних елементах. Під час роботи гальванічних елементів потенціали електродів можуть відхилитися від рівноважних значень, результатом чого є зменшення ЕРС:



Таке явище називають поляризацією, в результаті якої потенціал катода знижується, а анода - зростає, тобто зменшується ЕРС гальванічного елемента ($\varepsilon_2 < \varepsilon_1$). Поляризація може бути концентраційною та хімічною. Зміна потенціалів електродів у результаті зміни концентрації потенціалвизначальних іонів у приелектродному просторі називають концентраційною поляризацією. Наприклад, робота елемента Вольта



супроводжується такими процесами:



На аноді елемента Вольта порівняно з рівноважним станом спостерігається концентраційна поляризація за рахунок збільшення якості іонів Zn^{2+} (іони Zn^{2+} не встигають відходити в об'єм розчину внаслідок кінетичних утруднень). Тому відповідно до рівняння Нернста потенціал анода збільшується. Для усунення концентраційної поляризації розчини електролітів перемішують або замінюють свіжими.

Хімічна поляризація відбувається в результаті протікання реакцій на електродах з утворенням різних хімічних сполук, що змінюють природу електродів. Наприклад, у процесі роботи на катоді елемента Вольта виділяється водень, який перетворює мідний електрод у «газовий», водневий. Потенціал водневого електрода менше, ніж мідного, тобто потенціал катода зменшується через хімічну поляризацію в елементі Вольта. Для боротьби з хімічною поляризацією застосовують речовини–деполяризатори, що реагують з воднем (H_2O_2 , HNO_3 , MnO_2 , O_3 і т. д.). Наприклад,



Мідний катод при цьому піддається деполяризації, і ЕРС елемента Вольта зростає.

2.1.3 Акумулятори

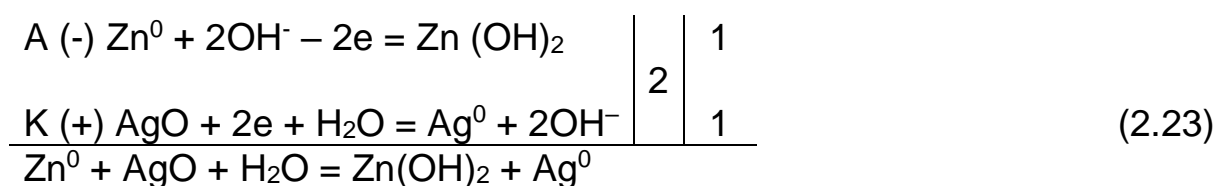
Акумулятори - це ХДС багаторазового використання. Речовини, витрачені під час реакції (розряд), регенеруються при пропусканні струму від зовнішнього джерела (заряд). Напрямок струму всередині акумулятора при заряді протилежний напрямку струму при розрядці. Короткі характеристики поширених акумуляторів наведені в табл. 2.3.

Характеристики акумулятора

Тип акумулятора	Електрохімічна схема ланцюга	ЕРС, В	Питома енергемність (теоретична), Вт • год / кг
Срібно-цинковий	Zn KOH AgO або (Ag ₂ O)	1,85	459
Нікель-залізний	Fe KOH Ni(OH) ₃	1,40	273
Свинцевий (кислотний)	Pb H ₂ SO ₄ PbO ₂	2,10	175
Нікель-кадмієвий	Cd KOH Ni(OH) ₃	1,36	220

В якості електроліту в срібно-цинковому акумуляторі (СЦА) використовують 40-процентний розчин KOH, насичений K₂ [Zn (OH)₄].

При розрядці акумулятора протікають реакції:

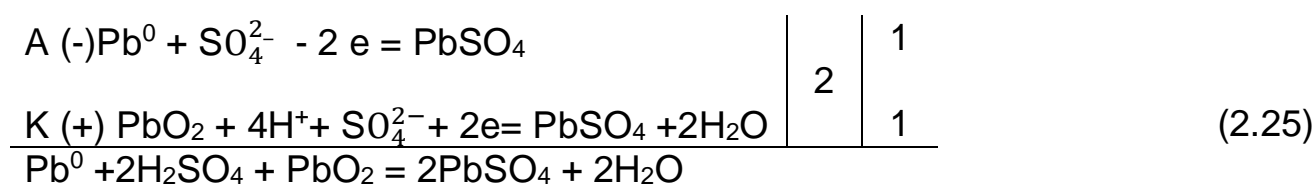


При заряді акумулятора –



Срібно-цинкові акумулятори порівняно з іншими мають невелику питому енергію, стабільну напругу при розряді, високу віддачу енергії ($\approx 0,85$), що зумовлює їх застосування в авіаційній техніці. Саморозряд акумулятора незначний (не більше 30 % за півроку зберігання). Недоліки СЦА: висока вартість, велика тривалість заряду, погана працездатність при низьких температурах, високі вимоги до чистоти вихідних матеріалів.

В основі дії свинцевого (кислотного) акумулятора лежать ОВР за участю губчастого свинцю, діоксиду свинцю і електроліту – H₂SO₄ 28 ... 40 - відсоткової концентрації. Розряд акумулятора відбувається відповідно до рівнів



При заряді акумулятора протікає ОВР протилежного напрямку внаслідок подачі електричної енергії ззовні.

До переваг свинцевого акумулятора відносять дешевизну, високі значення ККД ($\approx 80\%$) і ЕРС, стабільність ЕРС при розряді. Його недоліки - низька питома енергія, малий термін служби, саморозряд при зберіганні. Такі акумулятори широко використовують як автономні джерела живлення.

Аналіз табл. 2.3 дозволяє зробити висновки про ОВР, які протікають при роботі інших акумуляторів, а також їх достоїнства і недоліки.

Зараз широке застосування знайшли літій-іонні акумулятори (ЛІА).

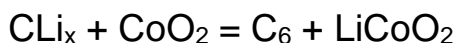
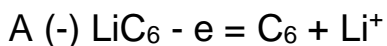
Літій-іонні акумулятори випускають циліндричної або призматичної форми. Схема ланціга:



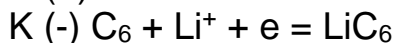
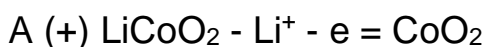
У ЛІА негативний електрод виготовляють з вуглецевих матеріалів. Іони літію при впровадженні розсовують шари вуглецевої матриці і розташовуються між ними, утворюючи різноманітні структури. Крім вуглецевих матеріалів в якості матриці негативного електрода вивчають структури на основі олова, срібла і зі сплавів, сульфіди олова, фосфоріди кобальту, композити вуглецю з наночастинками кремнію.

Позитивні електроди літій-іонних акумуляторів створюються виключно з літірованих оксидів кобальту або нікелю і з літій-марганцевих шпінелей.

При розряді акумулятора протікають такі реакції:



При заряді відбуваються такі реакції:



ЛІА характеризуються високою питомою енергоємністю: 100 - 180 Втгод / кг. Робоча напруга 3,5 – 3,7 В. Ємність досягає сотень ампер годин. Інтервал робочих температур від - 20 до +60 °С. Саморозряд становить 4 – 8 % за перший місяць, потім істотно менше. Ресурс 500 – 1000 циклів.

Недоліки:

- необхідність вбудованої системи захисту;
- необхідність додаткового обігріву при низьких температурах;
- деградаційні процеси при високих температурах та високій напрузі.

2.1.4 Паливні елементи

Під паливними елементами мають на увазі гальванічні елементи, в яких електрична енергія виробляється завдяки хімічній реакції між відновником (паливом) і окисником, що безперервно надходить до електродів ззовні. Електроди виконують роль каталізаторів електрохімічних реакцій і струмовідводів. Загальна реакція з утворення струму зводиться до окислення пального, тобто працює як традиційна реакція горіння в теплових системах. Однак на відміну від них у паливному елементі окислення пального і відновлення окиснювача протікає відповідно за електрохімічним механізмом на різних електродах. Компоненти палива зберігають і підводять до електродів поступово, в міру протікання ОВР.

Сукупність паливних елементів (батареї) та пристроїв для забезпечення і регулювання подачі реагентів, відведення продуктів реакції і теплоти називають *електрохімічним генератором*.

Для збільшення швидкості процесів електроди виготовляють з матеріалів з високою каталітичною активністю і розвиненою поверхнею (платина, нікель, срібло та їх сплави, вугілля і т. д.).

Відновниками (на негативному електроді – аноді) найчастіше служать водень, гідразин; окисниками (на позитивних пластинах – катоді) – кисень, повітря, озон. У паливних елементах можуть бути використані будь-які горючі (нафта і продукти її переробки – бензин, гас, мазут, а також спирти, природний газ, різні вуглеводні, СО і т. д.) і окисники. Однак ці види пального виявилися занадто інертними в електрохімічних реакціях (низькі швидкості процесів на електродах) і їх практично не використовують. Найбільшого поширення набув киснево-водневий паливний елемент, принципова схема якого показана на рис. 2.5.

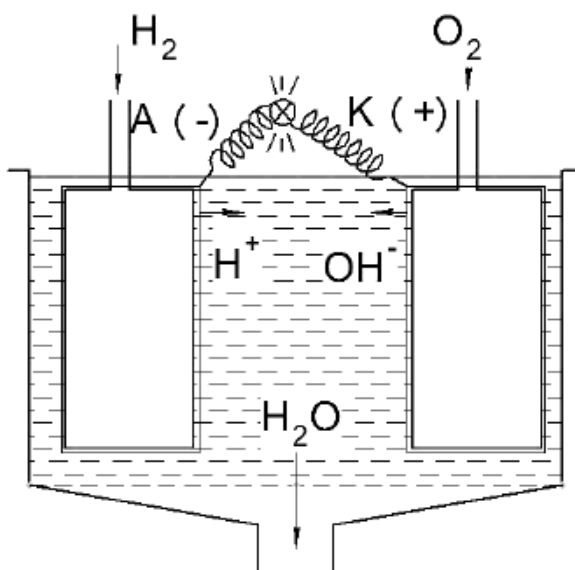
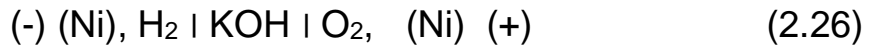


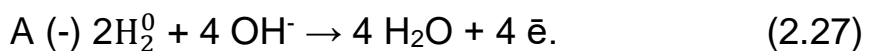
Рис. 2.5. Принципова схема паливного елемента

Його електроди виготовляють порожнистими зі спресованого вугілля, з нікелю, просочених каталізаторами (платина, нікель, срібло і т. п.). У порожнину анода подають пальне – водень, а в порожнину катода – окисник (кисень, повітря). Тиск газів становить 7,5 МПа, температура процесів 200...240⁰С. В якості електроліту використовують 30 ... 40 - відсотковий водний розчин КОН.

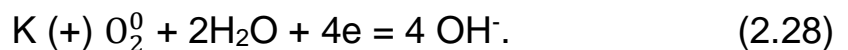
Електрохімічна схема елемента має такий вигляд:



Під час роботи водень проникає через пори анода на його зовнішню поверхню, де окиснюється за схемою



Одночасно з цим кисень проникає через пори катода на зовнішню поверхню, де йде реакція відновлення за схемою



Сумарна реакція має вигляд



При використанні луку в якості електроліту в просторі навколо анода утворюється вода, яку необхідно відводити (для цього існують різні технічні рішення) і яка після відповідного очищення може бути використана для технічних цілей або для життєзабезпечення людей і тварин.

Найважливіші показники кисень – водень паливних елементів такі:

- розрядна напруга - 0,7 ... 1,0 В;
- максимальна питома потужність - 50 ... 100 Вт / кг;
- витрата реагентів на одиницю вироблюваної електроенергії – 0,05 кг / Вт • год;
- ресурс роботи 1..5 тис. год.
- паливні елементи мають високу ефективність (ККД 50 ... 80 %),
- екологічно нешкідливі,
- безшумні в роботі.

До їх недоліків слід віднести високу вартість електродів – каталізаторів, складність їх виготовлення; труднощі та незручності зберігання і транспортування компонентів палив. Втім, з часом ці проблеми можуть бути успішно вирішені.

У киснево-водневому елементі в якості електроліту можна використовувати і кислоту (наприклад сірчану). Процеси, які відбуваються в такому паливному елементі, можна схематично показати таким чином:



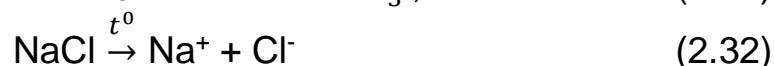
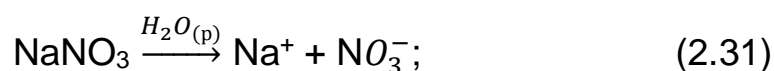
При використанні в паливному елементі електроліту – кислоти конструктивно необхідно також передбачити відведення води з катодного простору.

В даний час паливні елементи комплектуючі гальванічних елементів, тому їх використовують на космічних кораблях, підводних човнах. Зокрема, кисень-водневий паливний елемент є головним джерелом енергії на космічних кораблях «Аполлон», що літали на Місяць. Маса паливного елемента, що забезпечує корабель енергією протягом дводенного польоту, становила близько 250 кг. Якщо для такої мети застосувати звичайний генератор електроенергії, його маса повинна становити кілька тонн.

2.2 Електроліз

Електроліз – це окисно-відновні реакції, що протікають на електродах при проходженні електричного струму через розчини або розплави електролітів. Електроліз супроводжується перетворенням електричної енергії в хімічну і являє собою недовільний процес ($\Delta G_{\text{ел}} > 0$).

Електроліти - речовини, що дисоціюють, розпадаються на іони в полярних розчинниках ($\text{H}_2\text{O}_{(р)}$, $\text{NH}_4_{(р)}$) або під впливом підвищених температур:



Електроліти – провідники другого роду, тобто мають іонну провідність у розчинах або розплавах.

Розрізняють електроліз розчинів і розплавів.

2.2.1 Закони Фарадея для електролізу

Перший закон. Маса речовин, яка виділяється на електродах при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, що проходить через розчини або розплави електролітів;

$$m = k \cdot Q, \quad (2.33)$$

де m – маса речовини, що виділилась;

Q – кількість електрики (Кл);

k – електрохімічний еквівалент речовини.

Так як

$$Q = I \cdot t, \quad (2.34)$$

де I – сила струму,

t – час процесу, то

$$m = k \cdot I \cdot t. \quad (2.35)$$

Електрохімічний еквівалент (k) – це маса речовини, що виділилась на електроді при проходженні одного кулона електрики ($1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}$).

Електрохімічні еквіваленти речовин знаходять у довідковій літературі або розраховують за рівнянням

$$k = \frac{E}{F} = \frac{A}{n \cdot F}, \quad (2.36)$$

де E – хімічний еквівалент речовини ($E = A/n$);

A – атомна маса елемента;

n – валентність елемента;

F – число Фарадея ($96485 \text{ Кл} / \text{моль}$ або $\approx 96500 \text{ Кл/моль}$).

Перший закон Фарадея з урахуванням (1.36) має вигляд

$$m = \frac{A}{n \cdot F} \cdot I \cdot t \quad \text{або} \quad m = \frac{A}{n \cdot F} \cdot Q. \quad (2.37)$$

Другий закон. При пропущенні однакової кількості електрики маси речовин, що виділяються на електродах, пропорційні їх хімічним еквівалентам:

$$m_1 : m_2 = E_1 : E_2, \quad (2.38)$$

де m_1, m_2 – маси речовин, що виділяються на електродах; E_1 і E_2 – їхні хімічні еквіваленти відповідно.

Наприклад, хімічний еквівалент срібла $E_{\text{Ag}} = 107,868 / 1 = 107,868$, а водню $E_{\text{H}} = 1,008$, отже, при пропусканні однакової кількості електрики срібла виділиться приблизно в 107 разів більше, ніж водню.

Іноді запис (2.37) називають об'єднаним рівнянням законів Фарадея.

При електролізі часто користуються величиною густини струму (j) – це сила струму (I), що приходиться на одиницю площі поверхні електрода (S):

$$j = \frac{I}{S}. \quad (2.39)$$

Для анодних і катодних процесів щільності струмів j_A і j_K різні. З рівняння (2.39) випливає, що

$$I = j \cdot S,$$

а вираз закону Фарадея (1.37) набуде вигляду

$$m = \frac{A}{n \cdot F} \cdot j \cdot S \cdot t. \quad (2.40)$$

Вихід по току (η – аналог ККД) – це відношення маси речовини, практично отриманої при електролізі ($m_{\text{пр}}$), до теоретично можливої ($m_{\text{теор}}$):

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \%. \quad (2.41)$$

Очевидно, що $\eta < 100 \%$ внаслідок різних побічних реакцій при електролізі, втрат енергії на дифузію іонів у розчинах або розплавах і т.д. Вихід за струмом, згідно з (2.40), розраховують за рівнянням

$$\eta = \frac{(m_2 - m_1) \cdot n \cdot F}{A \cdot j \cdot S \cdot t} \cdot 100 \%, \quad (2.42)$$

де m_1 , m_2 – маси електрода до і після електролізу.

2.2.2 Хімічні процеси на електродах при електролізі

На катоді (негативному електроді) при електролізі відбувається відновлення позитивно заряджених іонів (катіонів) або молекул, а на аноді (позитивному електроді) – окислення негативно заряджених іонів (аніонів) або молекул речовин.

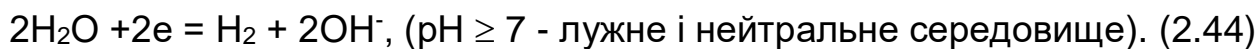
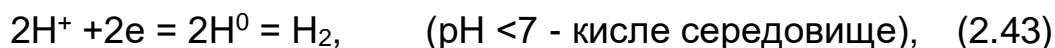
Який з електрохімічних процесів буде протікати на електроді під час електролізу, залежить від електродних потенціалів іонів. З декількох можливих процесів буде відбуватися той, який пов'язаний з мінімальними витратами енергії. На катоді, в першу чергу, будуть відновлені катіони з найбільшими електродними потенціалами, а на аноді окислені частинки з найнижчими.

Катодні процеси

Іони металів у ряду стандартних електродних потенціалів за здатності до відновлення поділяють на три групи:

– група 1 – Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} – іони металів, потенціали в яких істотно нижче, ніж потенціал іонів водню ($\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = 0$).

У водних розчинах ці іони на катоді не відновлюються, на ньому виділяється водень відповідно до реакцій



Високоактивні метали групи LiAl можуть бути отримані електролізом з розплавлених солей, тобто за відсутності води;

– група 2 – іони металів Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , потенціал яких формально менше, ніж потенціал водневого електрода. Однак при електролізі водних розчинів потенціал водню зміщується вліво, тобто зменшується, і стає співзмірним з потенціалами іонів металів з групи 2. Причина такого явища – високе перенапруження водню при електролізі. Зрушення потенціалів електрода від такого рівноважного значення, викликане сповільненням електрохімічної реакції розряду або утворенням іонів при такій густині струму, називається перенапругою. Воно зумовлено поляризацією електродів. Перенапруження водню $\Delta\varphi_{\text{H}_2}$ залежить в основному від природи катода, стану його поверхні, щільності струму, складу розчину і температури процесу, і його визначають за формулою Тафеля:

$$\Delta\varphi_{\text{H}_2} = a + b \cdot \lg \cdot j, \quad (2.45)$$

де j – густина струму; a – постійна, що враховує природу електрода, склад розчину; b – постійна, що враховує природу реакції і температуру процесу.

Так як при електролізі поляризації піддаються обидва електроди, то перенапруження ($\Delta\varphi_{\text{ел}}$) складається з катодного і анодного:

$$\Delta\varphi_{\text{ел}} = \Delta\varphi_{\text{к}} - \Delta\varphi_{\text{а}}. \quad (2.46)$$

Перенапруження призводить до додаткових втрат електричної енергії, тому напруга (U) при електролізі має дорівнювати

$$U_{\text{ел}} = \varepsilon + \Delta\varphi_{\text{ел}} + I \cdot R, \quad (2.47)$$

де ε – різниця рівноважних потенціалів електродів, тобто ЕРС; $\Delta\varphi_{\text{ел}}$ – перенапруження при електролізі; R – омичний опір системи; I – сила струму.

Звідси випливає, що перенапруження при електролізі (електрохімічна поляризація) – це різниця між значеннями електродних потенціалів при рівновазі (ε) і при пропущенні через електроди зовнішнього електричного струму.

Рівноважний потенціал водневого електрода в нейтральному середовищі ($\text{pH} = 7$) при стандартних умовах дорівнює

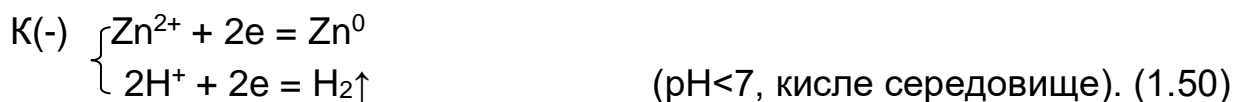
$$\varphi = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{H}^+] = 0 - 0,059 \text{ pH} = - 0,059 \cdot 7 = - 0,413\text{В}.$$

Тут $n = 1$ (заряд іонів водню); $[\text{H}^+]$ – концентрація іонів водню; $\text{pH} = - \lg[\text{H}^+]$ – водневий показник.

Це свідчить про те, що навіть у воді (нейтральне середовище) потенціал водневого електрода майже досягає величини потенціалу залізного електрода ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 = - 0,44 \cdot \text{В}$).

Таким чином, при електролізі водних розчинів сполук металів групи 2 на катоді відновлюються іони цих металів та іони водню ($\text{pH} < 7$) або води ($\text{pH} \geq 7$).

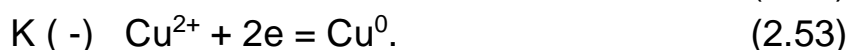
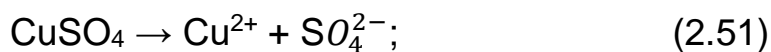
Наприклад, електроліз водного розчину ZnSO_4 :



Перенапруження водню дозволяє отримати метали групи 2 електролізом водних розчинів їх з'єднань;

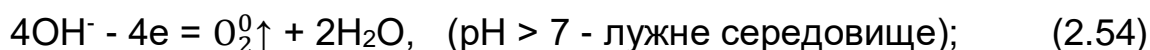
– група 3 – іони металів Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pt^{2+} , Au^{3+} . З водних розчинів сполук цих металів відновлюються тільки їх іони, а розряд іонів H^+ не відбувається ($\varphi_{\text{H}^+|\text{H}}^0 < \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0$ і т.д.).

Наприклад, електроліз водного розчину CuSO_4 :



Анодні процеси

На аноді, в першу чергу, окислюються частинки (аніони, атоми, молекули), потенціал яких найнижчий. У присутності води можуть відбуватися процеси окислення за рівняннями:



Якщо потенціал анода (метал або інший провідник першого роду, наприклад, графіт) більше потенціалів частинок (аніонів), що підходять до нього, то окислюються ці частинки, а не матеріал анода (електроліз з нерозчинним анодом) (Pt, Au, PbO_{2(к)}, C_(гр) і т. д.).

При електролізі з нерозчинним анодом на електроді може окислюватись або іон OH⁻ (рН > 7), або H₂O (рН ≤ 7), або інші аніони, присутні в розчині. Відповідно до рівняння Нернста потенціал кисневого електрода:

$$\varphi_{O_2|OH^-} = \varphi_{O_2|OH^-}^0 + 0,01471 \lg P_{O_2} - 0,059 \text{ рН}, \quad (2.56)$$

де $\varphi_{O_2|OH^-}^0 = 1,23\text{В}$ – стандартний потенціал кисневого електрода; P_{O_2} – парціальний тиск кисню; рН – водневий показник;

$$\varphi_{O_2|OH^-} = 1,23 + 0,01471 \lg P_{O_2} - 0,059 \text{ рН}. \quad (2.57)$$

Наприклад, при рН = 7 і $P_{O_2} = 1$ отримаємо

$$\varphi_{O_2|OH^-} = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = 0,817 \text{ В}.$$

Причому, окислення води супроводжується великим анодним перенапруженням, тобто зміщенням потенціалу анода в область більших значень і ускладнює її окислення.

Для орієнтації в анодних процесах корисні такі правила:

а) SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻ і H₂O – в присутності аніонів, що містяться на аноді (нерозчинному) окислюється тільки вода або групи OH⁻ (див. (2.54) і (2.55));

б) Cl⁻, Br⁻, I⁻, H₂O - при наявності безкисневих аніонів у водному розчині окислюються ці іони, але не вода. Причому $\varphi_{I^-/I_2}^0 < \varphi_{Br^-/Br_2}^0 < \varphi_{Cl^-/Cl_2}^0$. Тому спочатку окислюються іони йоду, потім бром, далі хлору (анод інертний, нерозчинний).

Винятком з цього правила є іони F⁻, так як $\varphi_{O_2|OH^-} < \varphi_{F^-/F_2}$, тобто іони фтору у водних розчинах не окислюються - відбувається окислення води;

в) при спільній присутності іонів SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, H₂O спочатку окислюються іони галогенів у розглянутій (б) послідовності; після їх повного зникнення окислюється вода.

Електроліз з розчинним анодом

Якщо потенціал металевого анода менше, ніж потенціал води або інших частинок, присутніх в розчині (OH⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ і т. д.), то відбувається окислення, розчинення металу, тобто здійснюється електроліз з розчинним анодом. Наприклад, мідний анод ($\varphi_{Cu^{2+}|Cu}^0 = 0,34 \text{ В}$) занурений у

водний розчин CuSO_4 , умови стандартні ($\text{pH} = 7$). При цьому $\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-} = 0,817\text{В}$; $\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}|\text{SO}_4^{2-}} = 2,01\text{В}$ ($2\text{SO}_4^{2-} - 2\text{e} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

Очевидно, що $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 < \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-} < \varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}|\text{SO}_4^{2-}}$, тому окислюється метал анода



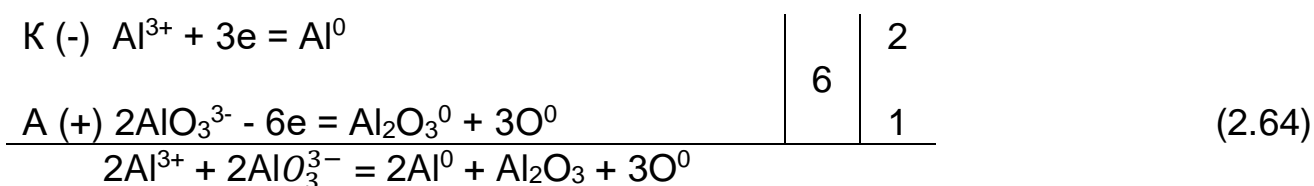
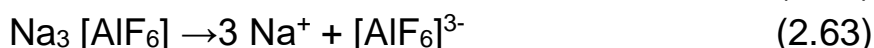
Якщо потенціал металевого анода близький до потенціалів інших частинок, що беруть участь у процесі, то поряд з розчиненням металу анода протікають також й інші процеси, наприклад, окислення води або групи OH .

Розглянемо електроліз (з нерозчинним анодом) водних розчинів суміші солей Na_2SO_4 і KCl ($\text{pH} = 7$):



Електроліз розплавів

Він підпорядковується тим самим закономірностям, що і водні розчини, але в системах відсутня вода. Для прикладу розглянемо процес отримання алюмінію з глинозему (технічний Al_2O_3 - продукт переробки бокситових руд $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Температура плавлення чистого Al_2O_3 досить висока і становить 2072°C . Для її зниження і збільшення електропровідності в систему додають криоліт ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), що дозволяє протікати процесу $960 \dots 970^\circ\text{C}$. Анодом служить графіт

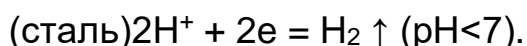
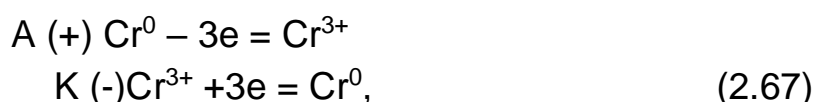
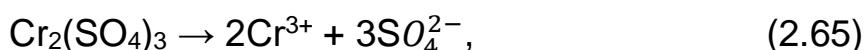


Кисень, що виділився, окислює графітовий анод.

Застосування електролізу досить широке в різних областях промисловості, техніки, технологій.

1. Отримання газів – водню, хлору, кисню та ін. (електроліз водних розчинів електролітів), а також фтору (електроліз розплавів фторидів металів).

2. Гальваностегія – отримання металевих покриттів (Cr, Ni, Zn, Cd, Au, Ag та ін.) на виробах з металів для захисту від корозії і в декоративних цілях. Найчастіше застосовують розчинні аноди (Cr, Ni, Zn і т.д.). Катодом служить виріб. Наприклад, хромування сталі з основним компонентом електроліту $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ - сіль розчинна у воді:



3. Отримання металів. Електролізом розчинів солей отримують Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Mn та інші метали. Зазвичай анод у цих процесах нерозчинний. Електролізом розплавів отримують Al, Mg, Be, Ca, лужні метали.

4. Рафінування металів (очищення від домішок), наприклад, Cu, Au, Ag, Pb, Sn. Анодом служить метал, що очищається. На аноді розчиняється основний метал і домішки, потенціал яких менше за потенціал основного металу. Домішки, що мають більший потенціал, ніж основний метал, випадають з анода у вигляді шламу, тобто не окислюються (наприклад Pt).

5. Зарядка акумулятора (див. 2.1).

6. Гальванопластика - отримання металевих копій рельєфних поверхонь виробів (виготовлення кліше для друку, металізація предметів).

7. Отримання хімічних продуктів - складних речовин (H_2O_2 , KMnO_4), анілін, хлорати, гіпохлорит, хромати і т. д.).

8. Електрохімічне травлення поверхні металу, сплавів. Наприклад, видалення окислених плівок металів при катодному травленні, тобто відновлення оксиду воднем, що виділяється:



Глава 3 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

Корозія – це фізико-хімічний процес руйнування металів і сплавів під дією навколишнього середовища. Корозія призводить не тільки до прямих втрат металів, але і може спричиняти аварійні ситуації, катастрофи, передчасний вихід з експлуатації складних конструкцій (верстатів, транспорту, різного устаткування), внаслідок чого загальні втрати набагато більше вартості зруйнованих металів і сплавів.

Слід зауважити, що корозія – мимовільний окислювально-відновний гетерогенний процес.

3.1 Види корозії. Механізм корозії металів і сплавів

Причина корозії металів і сплавів полягає в їх термодинамічній нестабільності в умовах впливу навколишнього середовища. Процес корозії супроводжується зменшенням енергії Гіббса системи ($P = \text{const}$), тобто продукти корозії термодинамічно більш стійкі, ніж метали і сплави.

За умовами протікання корозію можливо класифікувати на:

- газову (при високих температурах);
- корозію в розчинах неелектролітів (бензин, керосин та інші рідкі органічні середовища);
- корозію в електролітах (сольова, кислотна, лужна) при повному або періодичному зануренні, у середовищі, що рухається або покоїться;
- корозію в природних умовах (атмосферна, морська, підземна);
- корозію під впливом зовнішнього струму;
- корозію під напругою (статичною, яка змінюється за величиною і знаком);
- радіохімічну корозію (під впливом різного виду радіаційних випромінювань);
- біологічну корозію (під впливом продуктів, що виділяються мікроорганізмами).

Необхідно зазначити, що цей розподіл умовний.

За характером руйнувань металів під впливом агресивних умов корозійні процеси можливо розділити на дві групи: загальні (суцільні) і локальні. Загальна корозія складається з рівномірної і нерівномірної, локальна – із зосередженої (плямами, виразками, пітінгами) і поверхневої (міжкристалічної).

На рис. 3.1 розглянуто основні види корозійних руйнувань.

Суцільна корозія охоплює усю поверхню металу, що перебуває під впливом агресивного середовища, і може бути рівномірною (рис.3.1, а), наприклад, корозія вуглецевої сталі в розчинах сірчаної кислоти, і нерівномірною (рис. 3.1, б), наприклад, корозія цієї ж сталі у присутності хлор - іонів.

Рівномірна корозія зумовлена хімічними і електрохімічними реакціями, що протікають більш-менш рівномірно по всій поверхні металу, який поміс-

тили в корозійне середовище. В порівнянні з іншими видами корозії рівномірна корозія призводить до найбільших необоротних втрат маси металу, в той же час вона виявляється найлегше.

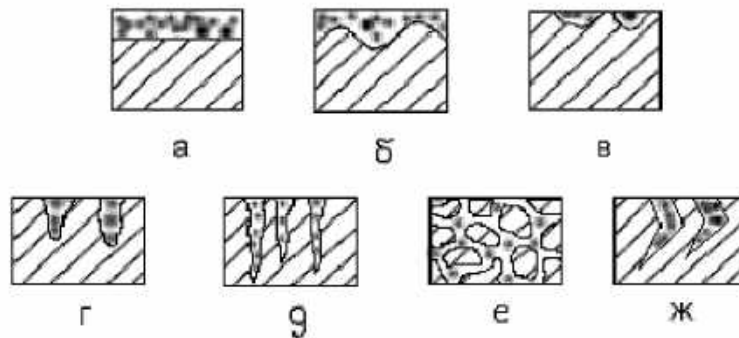


Рис.3.1. Види корозійних руйнувань

Місцева корозія охоплює окремі ділянки поверхні металу. Вона підрозділяється на:

а) корозію плямами (рис. 3.1, в), яка займає відносно великі частки поверхні і поширюється неглибоко;

б) корозію виразками (рис. 3.1, г), яка вражає метал на велику глибину і на обмеженій площі;

в) крапкову, або пітингову (рис. 3.1, д), яка вражає метал в окремих крапках на велику глибину, в деяких випадках наскрізь.

Пітингова (виразкова, або крапкова) корозія – це місцеве корозійне руйнування поверхні металу з утворенням характерних поглиблень («виразок»), причому велика частина поверхні виявляється незачеплена корозією. Виразки можуть бути неглибокими, але широкими. Так кородують сталі в ґрунті або в морській воді;

г) міжкристалічну корозію (рис. 3.1, е) – корозію по межах кристалітів металу; поширюється на великій поверхні металу і на велику глибину. Цей вид корозії небезпечний тим, що зовнішній вигляд металічного виробу не змінюється, але при цьому метал втрачає міцність та пластичність, наприклад корозія сталі Х18Н10 після її нагріву до 600°С. Міжкристалічна корозія є руйнуванням сплаву, локалізованим на межах його зерен. Наслідком цього є його втрата і швидке руйнування;

д) розтріскуюча корозія (рис. 3.1, ж) – це корозія металу при одночасній дії на метал корозійного середовища і механічних напружень, при цьому швидкість корозії металу різко зростає, наприклад, сезонне розтріскування холодно деформованих α - і β -латуней, що містять більше 10 % цинку.

Нерівномірна корозія небезпечніша, ніж рівномірна, оскільки викликає в окремих місцях значне зменшення перерізу. Наведена класифікація умовна, тому що реальні форми корозійних руйнувань можуть знаходитись між характерними типами.

За механізмом протікання корозію поділяють на два види – хімічну і електрохімічну.

Хімічна корозія – це руйнування металів і сплавів у середовищах, що не проводять електричний струм. Розрізняють два типи хімічної корозії – газову і корозію в рідких неелектролітах.

Газова корозія відбувається в результаті дії на метали сухих газів (O_2 , галогенів, O_3 , H_2 , N_2) при звичайній або підвищеній температурі (газова високотемпературна корозія). Такій корозії піддаються лопатки газових турбін, сопла реактивних двигунів, патрубки вихлопних газів вертольотів, деталі двигунів внутрішнього згоряння і ракетних двигунів. Прикладом корозії в рідких неелектролітах може бути руйнування металів і сплавів у рідких вуглеводнях (нафта і нафтопродукти - бензин, гас, лігроїн, мастила і т. д.). Механізм хімічної корозії не відрізняється від загального механізму гетерогенних процесів.

Хімічна корозія протікає в кілька стадій:

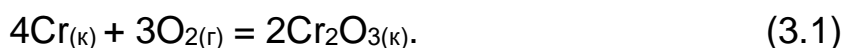
– дифузія вихідних реагентів (газів або рідин) до поверхні розподілу фаз;

– адсорбція газів або рідин на поверхні металу або сплаву;

– хімічна реакція в адсорбційному шарі;

– десорбція і видалення в об'ємі деяких продуктів реакції (найчастіше ця стадія під час корозії відсутня).

Процес хімічної корозії хрому при підвищених температурах в кисні можна виразити рівнянням



Хімічна корозія – це звичайний фізико-хімічний процес, швидкість якого визначається законами кінетики. Швидкість газової корозії залежить від природи металу або сплаву, температури, природи газу, тобто його агресивності, тиску (концентрації) газу, характеру поверхні металу (дефектність, чистота обробки поверхні і т. п.), наявності домішок різної природи, властивостей продуктів корозії. Якщо продукти корозії на поверхні металу утворюють суцільні захисні плівки, то корозія може сповільнитися або зовсім припинитися, тому що деякі плівки перешкоджають переносу газів до поверхні металів, тобто швидкість процесу лімітується дифузією газів. Розрізняють жаростійкі і жароміцні метали. Метали, здатні чинити опір високотемпературній газовій корозії в результаті утворення суцільних захисних оксидних плівок, називають жаростійкими (Cr, Al, Ni, Ti і т. д.). Метали, здатні зберігати при високих температурах хороші характеристики міцності, називаються жароміцними. Це метали VI – VIII груп Періодичної таблиці Д.І. Менделєєва.

При корозії у рідинах - неелектролітах корозійно-активними є домішки SO_2 , SO_3 , H_2S , $R-S-R$ і т. д.). Самі по собі чисті вуглеводні не руйнують метали.

Електрохімічна корозія – це руйнування металів і сплавів у струмопровідних середовищах (розчинах і розплавах електrolітів). Механізм електрохімічної корозії полягає у виникненні на поверхні металів короткозамкнених мікрогальванічних елементів з різними значеннями мікро-ЕРС (рис. 3.2).

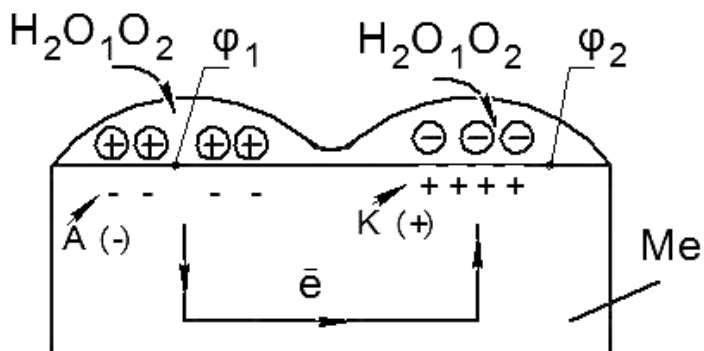


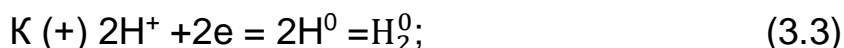
Рис. 3.2. Механізм електрохімічної корозії металів

Ділянки поверхонь металів характеризуються різними потенціалами внаслідок різних концентрацій дефектів структури, різних обробок (шорсткості) поверхні, концентрацій домішок, товщини плівок адсорбованої вологи, концентрацій розчиненого кисню в плівках вологи і т. п. Нехай умовно $\phi_1 < \phi_2$, тоді анодні ділянки виникають переважно в зоні 1, а катодні - в зоні 2. Система «метал - компоненти середовища» прагне вирівняти потенціали різних ділянок, що призводять до процесу корозії за схемою



На катодних ділянках спостерігається деполяризація, тобто приєднання надлишкових електронів речовинами з великою хімічною спорідненістю до електронів – киснем, іонами H^+ , молекулами H_2O . Залежно від складу електrolіту і природи металів на катодних ділянках при корозії можливі два види деполяризації:

– воднева – у кислому середовищі ($pH < 7$) – метали групи "Mn ... Sn" в ряду стандартних електродних потенціалів, а також високоактивні метали групи "Li Al "у будь-якому середовищі:



– киснева – в нейтральному середовищі ($pH = 7$) – метали групи "Mn ... Pb", а також малоактивні метали "Cu ... Ag" у кислому середовищі:



У окислювальному середовищі деполяризаторами можуть бути аніони - окиснювачі: CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, NO_3^- , MnO_4^- і т. д.

Вплив кислотності (pH) середовища на електродні потенціали металів і потенціали відновлення водню і кисню показано на рис. 3.3.

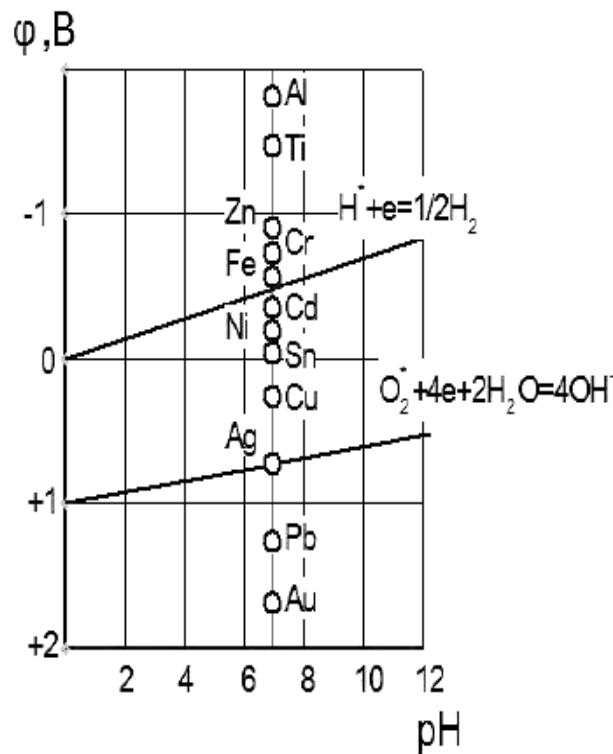
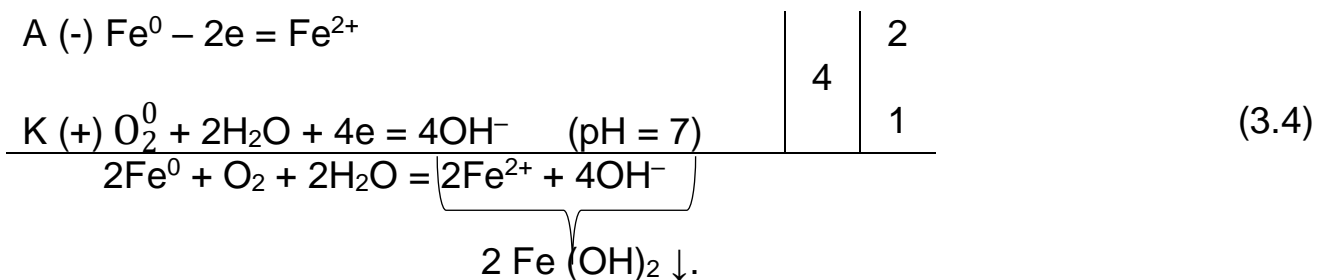
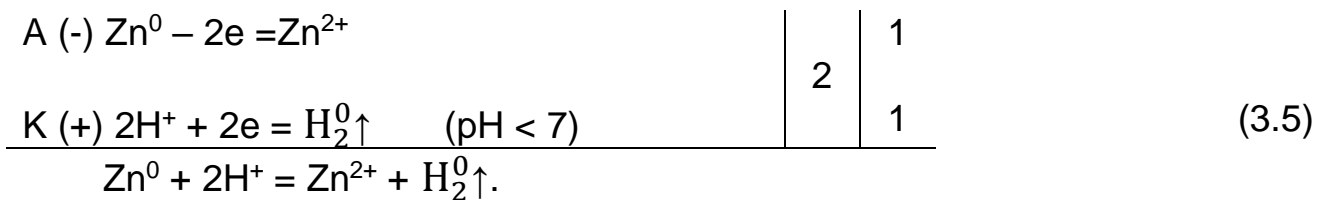


Рис. 3.3. Стандартні електродні потенціали металів і потенціали відновлення водню і кисню в залежності від кислотності середовища

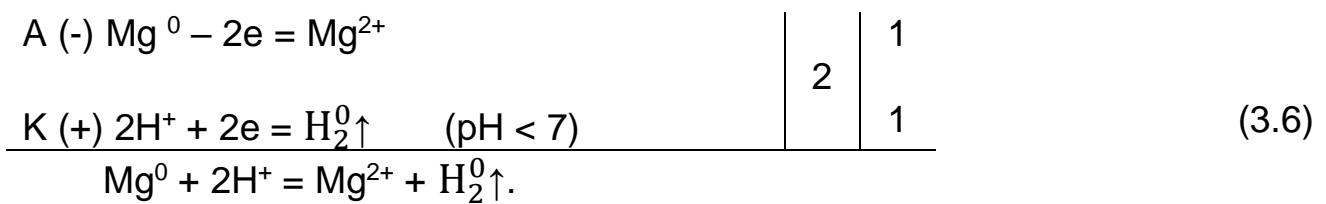
Метали, потенціали яких розташовуються вище ліній, що відповідають рівноважним електродним потенціалам водню і кисню, можуть піддаватись корозії з кисневою і водневою поляризацією. Наприклад, корозія сталі в нейтральному середовищі може бути відображена такими рівняннями процесів:



Анодними ділянками в сплавах є метали з найнижчими електродними потенціалами, тобто найбільш активні, а катодними ділянками - найменш активні компоненти сплавів. Наприклад, латунь різного складу містить мідь, цинк і олово, стандартні електродні потенціали $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$. Отже, корозію латуні можна відобразити, як процес руйнування цинку - найактивнішого компонента сплаву:



З цієї ж причини при контакті двох металів руйнується той з них, потенціал якого менше (контактна корозія). Наприклад, при контакті магнію ($\varphi_{Mg^{2+}|Mg}^0 = -2,37$ В) з кадмієм ($\varphi_{Cd^{2+}|Cd}^0 = -0,40$ В) кородує магній, так як $\varphi_{Mg^{2+}|Mg}^0 < \varphi_{Cd^{2+}|Cd}^0$.



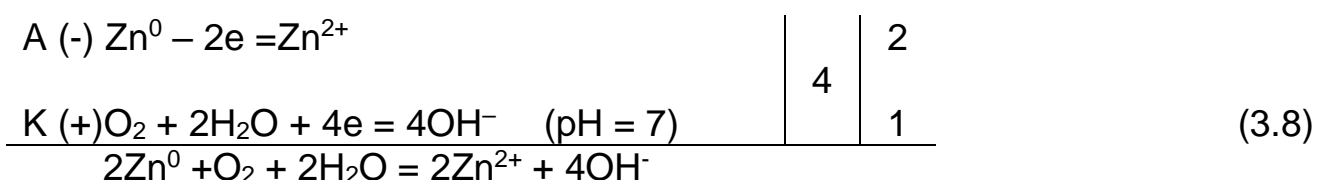
Фактори, що впливають на інтенсивність електрохімічної корозії, поділяють на внутрішні, пов'язані з властивостями металу (активність, структура, наявність домішок у сплавах, захисні плівки, механічні напруги і т. п.), і зовнішні – склад і властивості електролітів, температура, тиск, випромінювання і т. п. Ці чинники здатні змінити електродний потенціал металу і його термодинамічну стійкість.

Швидкість електрохімічної корозії зростає зі зменшенням термодинамічної стійкості металу в середовищі електроліту, тобто зі збільшенням виникаючої при цьому ЕРС (ε) мікрогальванічних елементів:

$$\Delta G_{кор} = -nF\varepsilon = -nF(\varphi_K - \varphi_A), \varepsilon > 0. \quad (3.7)$$

Тут n – кількість електронів, що беруть участь в реакції; F – число Фарадея; ε – ЕРС мікрогальваноелемента; φ_K, φ_A – рівноважні електродні потенціали катодних і анодних ділянок поверхні металів.

Наприклад, електрохімічна корозія цинку в нейтральному середовищі протікає згідно рівнянь процесів:



$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn}^0 = -0,76 \text{ В}; \quad \varphi_{O_2|OH^-}^0 = 1,23 \text{ В}$$

Розраховуємо рівноважні потенціали цинкового і кисневого електродів при концентрації $[Zn^{2+}] = 10^{-2}$ моль/л відповідно до рівняння Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2} (-2) = -0,819 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^0 - 0,059 \text{ рН} = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = 0,817 \text{ В};$$

$$\varepsilon = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}} = 0,817 - (-0,819) = 1,636 \text{ В}.$$

Зміна енергії Гіббса процесу становить:

$$\Delta G_{\text{кор(Зn)}} = -nF\varepsilon = -4 \cdot 96500 \cdot 1,6360 = -631496 \text{ Дж} = -631,496 \text{ кДж}, \text{ а}$$

на один моль цинку – - 315,748 кДж/моль.

Корозія сталі за рівнянням (3.4) при цих же умовах супроводжується зміною енергії Гіббса процесу:

$$\Delta G_{\text{кор(Fe)}} = -4 \cdot 96500 \cdot (0,817 + 0,44) = -485202 \text{ Дж} = -485,202 \text{ кДж}, \text{ а}$$

на один моль заліза - - 245,601 кДж / моль.

Отже, цинк у вологій атмосфері термодинамічно більш нестійкий, ніж залізо. Цей же висновок впливає з положення металів у ряду стандартних електродних потенціалів ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 < \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0$), тобто цинк у вологій атмосфері кородує більш інтенсивно, ніж залізо. Правда, процес електрохімічної корозії супроводжується поляризацією, тобто збільшенням потенціалу анодних ділянок поверхні і зменшенням потенціалів катодних ділянок.

Це призводить до падіння мікро-ЕРС ділянок поверхні, до зниження швидкості корозії.

Якщо на поверхні металів під час корозії утворюються міцні захисні плівки, відбувається пасивація анодних ділянок та зниження швидкості руйнування металів. До металів, що пасивуються в атмосферних умовах, відносяться Al, Ti, Cr, Cd, Mg.

Розглянемо вплив кислотності середовища на швидкість електрохімічної корозії.

Для благородних металів (срібло, золото, платина і ін.) характерна висока корозійна стійкість у кислих, нейтральних і лужних середовищах. При невисоких значеннях рН швидкість руйнування заліза і магнію велика, в цьому випадку виділяється водень, а продукти корозії є розчинними. У лужних розчинах (рН > 10) на залізі відбувається утворення нерозчинних гідроксидів, і швидкість корозії різко падає.

Цинк, алюміній, олово, свинець стійкі в нейтральних середовищах, але руйнуються в лугах і кислотах. Нестійкість цих металів у лужних і кислотних середовищах пояснюється амфотерністю їх оксидів і гідроксидів.

До металів, стійких у кислотах, але нестійких у лугах, відносяться молибден, тантал, вольфрам.

Для кожного металу характерне значення рН, при якому швидкість корозії мінімальна. Для алюмінію це 7,0; для свинцю – 8,0; для заліза – 14,0.

Розглянемо корозію в різних умовах

Корозія блукаючими струмами

Блукаючими струмами називаються електричні струми, що протікають в землі при використанні її як струмопровідного середовища. Потрапляючи в металеві конструкції, розташовані у ґрунті, вони спричиняють появу корозії. Джерелами виникнення блукаючих струмів у ґрунті є електрифіковані залізниці постійного струму, трамваї, метрополітен, шахтний електротранспорт, лінії електропередач постійного струму по системі дріт – земля. Оскільки рейки недостатньо ізольовані від землі, а ґрунт є шунтуючим провідником, то частина струму йде у землю, стикаючись з підземними металевими з'єднаннями. Контактний дріт приєднаний до позитивного полюса тягової підстанції, а рейка – до негативного. В місці виходу струму з рейки утворюється анодна зона, де корозія руйнує основу рейки і кріпильні миліці. У місці, де блукаючі струми потрапляють у трубопровід, утворюється катодна зона, а в місці виходу струму – анодна, в якій відбувається руйнування металу трубопроводу (рис. 3.4)

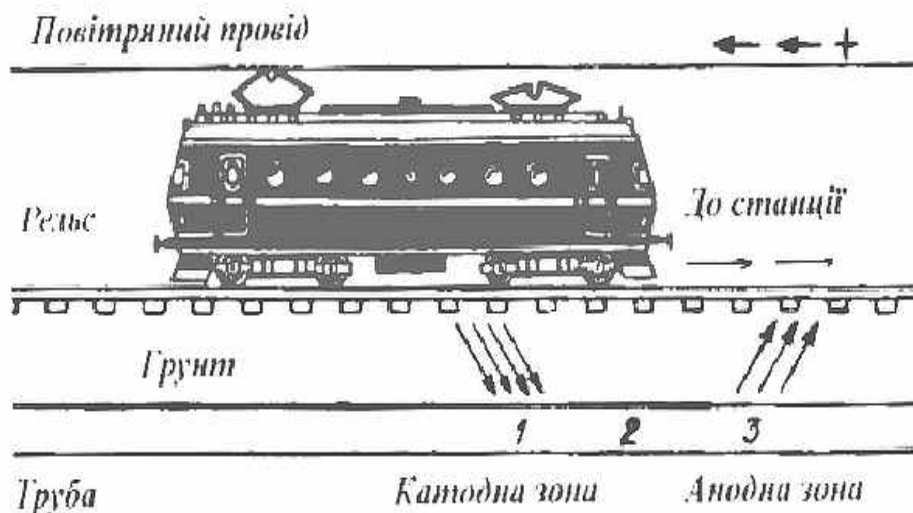
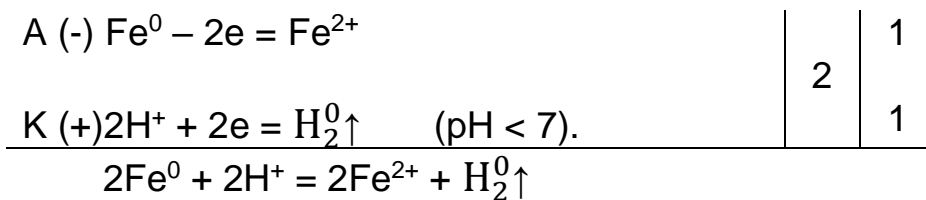


Рис. 3.4. Схема корозії блукаючими струмами

Атмосферна і ґрунтова корозія

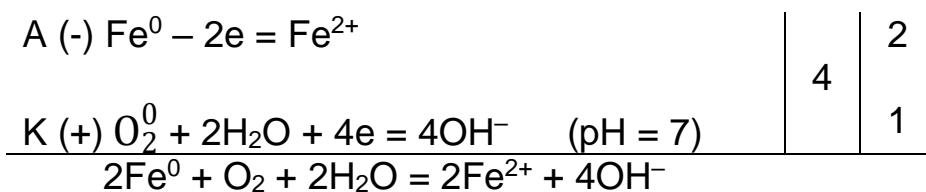
Вони протікають за електрохімічним механізмом. Ділянки, де доступ кисню вільний, є катодними, а де кількість кисню обмежена – анодними. Виникає короткозамкнутий гальванічний елемент за рахунок різної аерації поверхні металу. На аноді руйнується метал, а на катоді відбувається деполяризація в залежності від кислотності середовища.

Якщо середовище слабокисле, то відбуваються такі процеси:



Корозія в морській воді

Корозія в морській воді протікає за електрохімічним механізмом.



Присутність іонів хлору Cl^- перешкоджає утворенню пасивних плівок на поверхні металів. Висока електропровідність виключає прояв омичного гальмування. Залежність швидкості корозії заліза від концентрації хлориду натрію у водному розчині проходить через максимум при вмісті NaCl 3 %. Зменшення швидкості корозії пояснюється зниженням розчинності кисню у воді із зростанням концентрації NaCl . Підвищений вміст кисню у поверхневому шарі води спричиняє появу посиленої корозії в області ватерлінії судів, на ділянках гідроспоруд, що знаходяться близько до поверхні або періодично омиваються водою.

3.2 Методи захисту металів і сплавів від корозії

Так як корозія металів і сплавів – звичайний фізико-хімічний процес, то ним можна керувати, знаючи основні закони кінетики, термодинаміки, особливості будови речовин. До методів боротьби з корозією відносяться такі:

1. *Електрохімічні способи захисту: протекторний, катодний, електродренаж.* Їх суть полягає в гальмуванні катодних або анодних реакцій корозійного процесу. Ці способи найбільш ефективні проти ґрунтової корозії під дією агресивних хімічних середовищ і сильних електролітів (наприклад, морської води).

Протекторний захист полягає у створенні мікрогальванічної пари, в якій метал, що має бути захищений від корозії, відіграє роль катодних ділянок, а анодом (протектором) служить більш активний метал або сплав. Наприклад, при контакті сталі з магнієм (рис. 3.5.) зруйнується протектор, тобто магній, так як

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}}^0 < \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0;$$

$$\downarrow \qquad \qquad \downarrow$$

$$\text{A}(-) \qquad \qquad \text{K}(+)$$

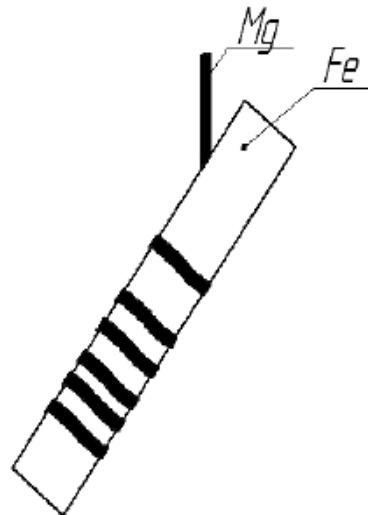
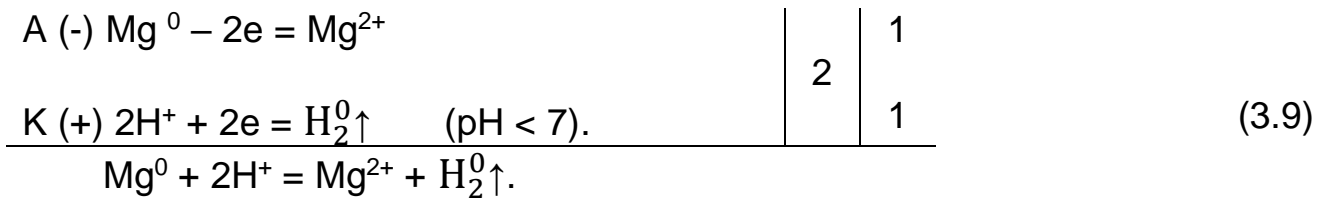


Рис. 3.5. Схема протекторного захисту

Захист забезпечується завдяки існуванню протектора, який руйнується в процесі корозії. Зазвичай в якості протекторів застосовують метали з низькими електродними потенціалами – Al, Mg, Zn і їх сплави. Протектори наклеюються на конструкцію, яку треба захистити, або з'єднуються з нею металевим дротом. Ефективність захисту залежить від електропровідності середовища, різниці потенціалів між протектором і конструкцією, яка може бути захищеною, від способу розміщення протектора.

Катодний захист полягає в подачі негативного потенціалу від зовнішнього джерела постійного струму на вироби з металів і сплавів, які треба захистити від корозії. До анода джерела струму найчастіше приєднують залізнi вироби. Рівновага процесу корозії фактично зміщується вліво під впливом надлишкової концентрації електронів зовнішнього джерела струму (принцип Ле–Шательє), тобто корозія пригнічується:



Катодний захист застосовують у морських трубопроводах, підводних човнах, резервуарах для води, обладнаннях хімічних заводів, багатьох приладах.

Електродренаж служить для захисту підземних металевих споруд від руйнування блукаючим струмом. Для цього з'єднують металевими провідниками анодні ділянки підземних споруд з джерелами блукаючих струмів, наприклад з трамвайними рейками. Струм проходить по металевому провіднику, внаслідок чого усувається різниця потенціалів системи «земля - рейка», а значить, небезпека корозії.

Обробка середовища з метою зменшення її корозійної активності. Для зменшення агресивності середовища знижують концентрацію або взагалі видаляють речовини, небезпечні по відношенню до корозії. Один з таких способів – деаерація, тобто видалення розчиненого кисню з води, водних розчинів (кип'ятіння, барботаж інертним газом). Ефективні та хімічні методи видалення кисню з водного середовища за допомогою відновників (сульфітів, гідразину). У разі застосування гідразину



Агресивність середовища можна зменшити, знизивши концентрацію іонів H^+ , тобто підвищивши рН середовища (підлужнення середовища).

Інгібіторний захист – введення у середовище речовин – сповільнювачів корозії, тобто негативних каталізаторів. Використання інгібіторів раціонально, якщо обсяг корозійного середовища відносно малий і рідко оновлюється. Концентрація інгібіторів в агресивному середовищі невелика (10^{-3} – 10^{-6} моль/л), а ефективність висока. Інгібітори застосовують для захисту металів в умовах атмосферної корозії, в кислих середовищах, морській воді, охолоджувальних рідинах, мастилах. Дія інгібіторів пов'язана з їх адсорбцією на поверхні металу і гальмуванням анодних і катодних процесів, підвищенням потенціалу металу. За механізмом дії інгібітори поділяють на анодні (підвищують потенціали анодних ділянок), катодні (знижують потенціали катодних ділянок) і екрануючі (ізолюють активну поверхню металів). До *анодних інгібіторів* відносять сповільнювачі окиснювальної дії (NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_3PO_4). Анодні інгібітори часто призводять до встановлення пасивності металів, тобто істотного уповільнення корозії. До *катодних інгібіторів* відносять органічні речовини, що містять азот, сірку і кисень, наприклад, діетиламін, уротропін, формальдегід, тіокрезол.

За складом розрізняють інгібітори органічні і неорганічні. За умовами застосування інгібітори ділять на летючі (парофазні) і контактні (рідкофазні). Летючі інгібітори - це зазвичай нітрати органічних амінів, суміші амінів і NaNO_2 , моноетаноламін. Папір, пропитаний моноетаноламіном, служить як

обгортковий для сталевих виробів при зберіганні, транспортуванні. Деякі леткі інгібітори поміщають у контейнери, пакувальні матеріали або біля пристроїв, конструкцій при їх експлуатації або зберіганні.

Приклад інгібіторів контактної дії - ефіри моно - і дикарбонових кислот. Вони, розчиняючись у маслі і мастилах, підвищують їх корозійно - захисні властивості. У нейтральному водному середовищі в якості інгібіторів використовують нітрати, хромати, фосфати, бензоат натрію. Їх дія пов'язана або з окисненням поверхні металів (нітрати, хромати), або з утворенням плівки важкорозчинних сполук (фосфати), або з адсорбційними явищами на поверхні (бензоат натрію), внаслідок чого підвищується потенціал металу і сповільнюється його анодне розчинення.

3. Захисні покриття. Мета їх нанесення – запобігти безпосередньому контакту поверхні металів, сплавів з агресивними компонентами середовища (H_2O , O_2 , H^+ , NO_x , SO_2 , SO_3 і т. д.). Такі покриття не тільки забезпечують захист від корозії, але і надають виробам естетичної якості (декоративність). Захисні покриття поділяють на такі види:

- органічні (лаки, фарби, емалі, пластмаси, смоли, полімери, гума);
- неорганічні, неметалеві (оксиди металів Me_xO_y , нітриди Me_xN_y , карбіди Me_xC_y , бориди Me_xB_y , силіциди Me_xSi_y ; сполуки хрому, фосфору; неорганічні емалі);
- неорганічні, металеві (за характером захисту – анодні та катодні).

Захисні покриття мають бути більш стійкими до корозії, ніж метали, що захищають від корозії. Такі покриття повинні бути суцільними, добре утримуватися на металевій основі (хороша адгезія). Часто застосовують захисні оксидні плівки на металах ($Al - Al_2O_3$, $Fe - Fe_3O_4$; $Cr - Cr_2O_3$ і т.д.). Більшість оксидних плівок жаростійкі (Al_2O_3 , Cr_2O_3 і т.д.). Такі метали, як тантал, ніобій, берилій, надійно захищаються оксидними плівками від корозії в атмосферних умовах.

Розглянемо детальніше процеси фосфатування та оксидування, а також нанесення покриття на метал.

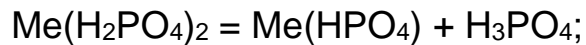
В процесі фосфатування (наприклад, оброблення сталі в розчинах фосфорної кислоти і ортофосфатів марганцю, цинку) на поверхні виробу утворюється фосфатна плівка з хорошою суспензійною здатністю з поверхнею і непоганою корозійною стійкістю. Часто такі покриття використовують як підкладки під фарби.

Фосфорна кислота (H_3PO_4) утворює три види солей: дігідрофосфати, моногідрофосфати, фосфати. Дігідрофосфати $Me(H_2PO_4)_2$ – однозаміщені солі, де Me – двовалентний метал, утворюються відразу при первинному контакті металу з фосфорною кислотою. Взаємодія описується реакцією:



При подальшій взаємодії кислоти з металом (концентрація кислоти зменшується) утворюються двозаміщені (моногідрофосфати $\text{Me}(\text{HPO}_4)$) і тризаміщені (фосфати $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$) солі. Реакції утворення вторинних і третинних солей:

а) продуктами реакції є двозаміщена сіль і вільна ортофосфорна кислота:



б) утворюється тризаміщена сіль, вільна ортофосфорна кислота:



Важкорозчинні фосфати заліза – основний складник фосфатних покриттів. Їх якість визначається вільною і основною кислотністю розчину, природою металу, концентрацією монофосфатів. При введенні у розчин для фосфатування окислювальних аніонів (наприклад, ClO_3^- , NO_2^- , NO_3^-) процес формування захисної плівки значно прискорюється. При фосфатуванні на поверхні металу спостерігається два основні процеси – осадження фосфатів і розчинення основного металу.

Захисні властивості фосфатної плівки підвищуються після її просочення лаками, маслом, воском.

Оксидування – це процес утворення оксидних плівок на поверхні металевих виробів. Сучасний метод оксидування – хімічна і електрохімічна обробка деталей в лужних розчинах. Електрохімічне оксидування ведуть у розчині 40%-го їдкого натру при 65-120⁰С і анодній щільності струму від 2,5 до 10 А/дм², тривалістю до 60 хвилин. Якісне покриття виходить в результаті послідовних перетворень:



Оксидування чорних металів носить назву вороніння. Його основне призначення – декоративна обробка.

Неорганічні емалі за своїм складом – силікати, тобто містять сполуки кремнію. Емалюванню піддаються чорні й кольорові метали, які застосовуються в харчовій, фармацевтичній промисловості, для захисту від газової корозії. Основні недоліки таких покриттів – крихкість і розтріскування при теплових і механічних навантаженнях.

Металеві покриття за характером захисту поділяють на анодні й катодні. До катодних покриттів відносять метали з більш високими електродними потенціалами, ніж у виробів які потрібно захистити.. Наприклад, катодні покриття на сталі - це Sn, Ni, Cu, Ag. Будь-яке покриття в разі його цілісності захищає виріб від корозії чисто механічно, тобто ізолює поверхню ме-

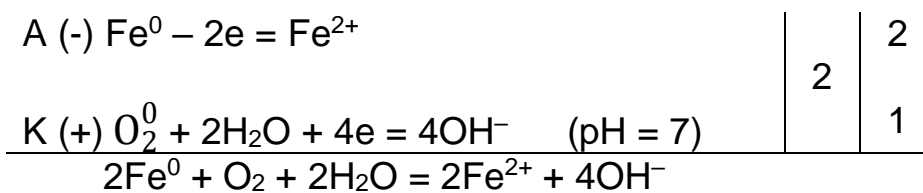
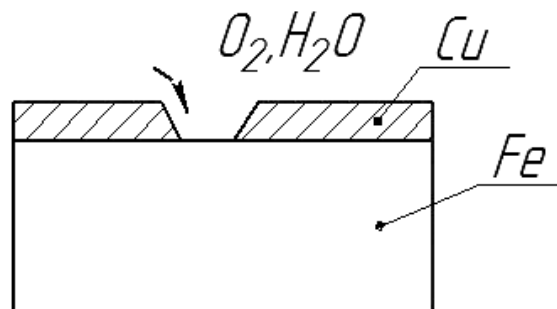
талу від агресивних компонентів середовища. При порушенні цілісності катодного покриття спостерігається електрохімічна корозія виробів, тобто покриття сприяє корозії. Наприклад, при порушенні цілісності мідного покриття на сталі залізо кородує (pH = 7):

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,34\text{В};$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 < \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0;$$

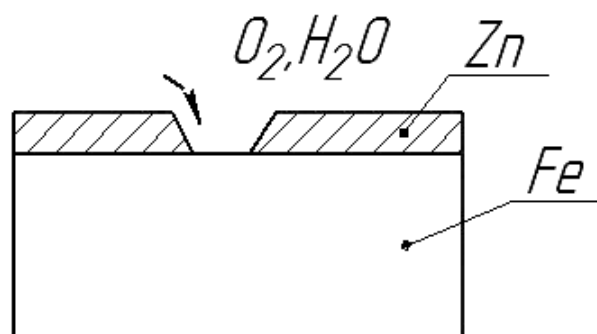
\downarrow
 A(-)

\downarrow
 K(+)

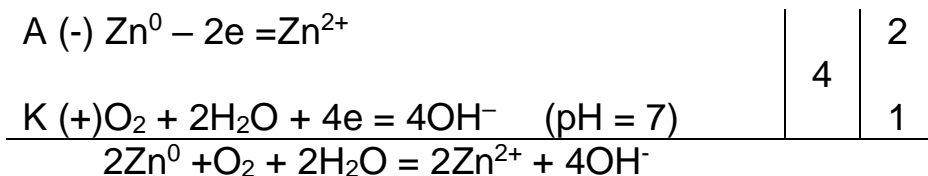
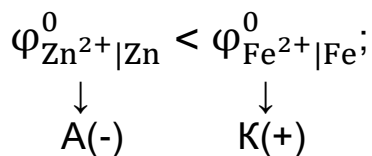


Висока пористість катодного покриття може призводити до такого ж результату, як і порушення цілісності.

Анодні покриття – це покриття металів з більш низькими електродними потенціалами, ніж у металів та сплавів, що захищають від корозії. Прикладом може служити цинкове покриття на сталі. Захист від корозії забезпечується і в разі цілісності покриття і при її порушенні, тобто механічні та хімічні.



$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,74\text{В}; \quad \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}.$$



З декоративною метою використовують нікелеве покриття на сталі (деталі автомобілів, приладів, медичних, побутових виробів), хоча воно - катодне. Так як нікелеве покриття пористе, то для більш надійного захисту сталі від корозії застосовують підшар з міді з низькою пористістю (багатошарове покриття).

Гальванічні покриття

Одним з основних сучасних засобів захисту від корозії є нанесення поверхневих гальванічних покриттів. Електроосадження має ряд переваг перед іншими методами захисту, оскільки дозволяє точно регулювати товщину покриття, економно витратити кольорові метали, наносити покриття з металів, що мають високу температуру плавлення, таких, як хром, нікель, мідь.

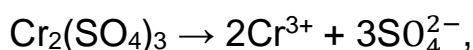
Захисні електрохімічні покриття повинні володіти:

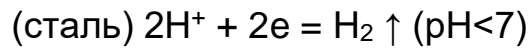
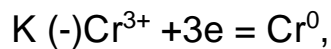
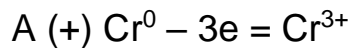
- а) здатністю ізолювати виріб від агресивного середовища;
- б) власною корозійною стійкістю;
- в) заданими фізико-механічними властивостями.

Покриття, отримані електролітичним методом, широко застосовуються на транспорті. Процес отримання покриттів полягає в осадженні металу або сплаву з водних розчинів солей при пропусканні постійного електричного струму через електроліт. У такий спосіб наносять захисні покриття з цинку, кадмію, олова, свинцю, міді, нікелю, хрому, срібла.

З декоративною метою використовують нікелеве покриття на сталі (деталі автомобілів, приладів, медичних, побутових виробів), хоча воно – катодне. Так як нікелеве покриття пористе, то для більш надійного захисту сталі від корозії застосовують підшар з міді з низькою пористістю (багатошарове покриття).

Гальваностегія – отримання металевих покриттів (Cr, Ni, Zn, Cd, Au, Ag та ін.) на виробах з металів для захисту від корозії і в декоративних цілях. Найчастіше застосовують електроліз з розчинним анодом (Cr, Ni, Zn і т.д.). Катодом служить виріб. Наприклад, хромування сталі з основним компонентом електроліту $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – сіль розчинна у воді:





4. *Виготовлення спеціальних корозійно-стійких сплавів.* Легування металів, тобто введення до складу сплавів добавок, що зменшують їх корозію. Для заліза ефективними при захисті від корозії є легуючі домішки хрому, нікелю, вольфраму, марганцю, ніобію, танталу, молібдену та ін. Такі сталі (нержавіючі) широко застосовують при експлуатації в атмосферних умовах. Легування сталей використовують для захисту від газової корозії. В цьому випадку застосовую жаростійкі і жароміцні сплави. Жаростійкість сталі збільшують уведенням легуючих домішок – хрому, алюмінію, кремнію, молібдену. Наприклад, сталь, яка містить 9 12 % Cr, застосовують для виготовлення лопаток газових турбін, деталей реактивних двигунів, у виробництві двигунів внутрішнього згорання. Виключно жаростійкі сплави системи Cr - Al - Fe. Наприклад, сплав, який містить 30 % Cr, 5 % Al, 0,5 % Si, стійкий на повітрі до 1300⁰C . Сплави на основі титану з домішками алюмінію стійкі до корозії в морській воді (сильні електроліти). Сплави з 20% Cr і 80% Ni стійкі на повітрі до 1150⁰C.

5. *Раціональне конструювання.* На етапі конструювання виробів, пристроїв, машин слід передбачати максимальний захист від корозії. При цьому звертають увагу на наявність ділянок, здатних накопичувати вологу, агресивні речовини, а також на наявність контактних з'єднань з іншими металами. При контакті двох металів, сплавів різниця електродних потенціалів повинна бути мінімальною. Сучасні стандарти встановлюють граничне значення різниці потенціалів контактуючих металів або сплавів у 0,3 В;

$$\Delta\varphi = \varepsilon \leq 0,3 \text{ В.}$$

Слід передбачати:

- рівномірність навантаження на всі елементи поверхні металів, сплавів;
- можливість виконання профілактичних протикорозійних заходів;
- можливість заміни частин конструкцій, роз'ємних елементів;
- наявність і розміри особливо небезпечних для корозії ділянок у виробках чи конструкціях (зварні шви, вузькі щілини, контакти різнорідних металів і т. д.), а також спеціальний захист металів цих ділянок від корозії.

6. При виборі оптимальних параметрів експлуатації при захисті металів від корозії беруть до уваги оптимізацію:

- температури процесу;
- вологості середовища;
- концентрації кисню (P_{O_2}), іонів H^+ , електролітів, газів;
- тиск у системі.

Вплив цих параметрів на швидкість перебігу процесів розглянуто у розд. «Кінетика».

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

Глава I БУДОВА І РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ РЕЧОВИН

1. Корпускулярно-хвильовий дуалізм.
2. Принцип невизначеності Гейзенберга.
3. Рівняння Шредінгера.
4. Квантові числа.
5. Багатоелектронні атоми. Принципи заповнення багатоелектронних структур.
6. Періодичний закон Д. І. Менделєєва.
7. Радіуси атомів і іонів.
8. Енергія іонізації та енергія сродства до електрона.
9. Електронегативність за Малікеном та за Полінгом.
10. Хімічний зв'язок. Типи зв'язків.
11. Утворення ковалентного зв'язку.
12. Властивості ковалентного зв'язку.
13. Характеристики ковалентного зв'язку (довжина зв'язку, полярність зв'язків та молекул).
14. Іонний зв'язок та іонні кристали.
15. Міжмолекулярні взаємодії.
16. Водневий зв'язок.
17. Металевий зв'язок.
18. Комплексні сполуки. Види зв'язків у них.
19. Дисоціація комплексних сполук.

Глава 2 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ЯВИЩА

1. Механізм виникнення електродних потенціалів. «Газові» електроди.
2. Рівняння Нернста.

3. Хімічні джерела току.
4. Гальванічні елементи. Необхідні умови для перетворення хімічної енергії в електричну.
5. Гальванічний елемент Данієля – Якобі. Розрахунок ЄРС ГЕ.
6. Гальванічний елемент Вольта. Поляризація електродів. Види поляризації. Методи зменшення поляризації.
7. Акумулятори.
8. Поливні елементи.
9. Електроліз. Закони Фарадея.
10. Процеси, які відбуваються при електролізі на електродах.

Глава 3 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

1. Види корозії.
2. Газова корозія. Швидкість газової корозії.
3. Жаростійкі та жароміцні метали.
4. Корозія в рідких неелектролітах.
5. Причини електрохімічної корозії. Від чого залежить швидкість корозії.
6. Процеси, які відбуваються при корозії металів.
7. Види корозійних руйнувань.
8. Корозія, спричинена блукаючими струмами.
9. Атмосферна та ґрунтова корозія.
10. Морська корозія.
11. Методи захисту металів від корозії.
12. Електрохімічні методи.
13. Протекторний захист.
14. Катодний захист.
15. Електродренаж.
16. Оброблення поверхні для зменшення швидкості корозії.
17. Інгібіторний захист.
18. Види захисних покриттів. Катодні та анодні покриття.
19. Легування сталей.
20. Раціональне конструювання.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

- Харин, А. М. Курс химии / А. М. Харин, Н. А. Катаева, И. Т. Харина. – М.: Высш. шк., 1986. – 511 с.
- Фролов, В. В. Химия / В. В. Фролов. – М.: Высш. шк., 1986. – 559 с.
- Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – М.: Высш. шк., 1986. – 728 с.
- Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высш. шк., 1988. – 480 с.
- Захарченко, Н. И. Химия: конспект лекций / Н. И. Захарченко. – Харьков: ХАИ, 1999. – 141 с.
- Волкова, Н. Д. Контрольні вправи та задачі з хімії для самостійної роботи студентів авіаційних спеціальностей / Н. Д. Волкова, М. І. Захарченко, Д. Є. Коваленко. – Харків: ХАІ, 2008. – 79 с.
- Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
- Захарченко, Н. И. Физико-химические расчеты / Н. И. Захарченко. – Харьков: ХАИ, 1990. – 59 с.
- Захарченко, Н. И. Химия. Ч. 1. Термодинамические и кинетические закономерности протекания химических реакций / Н. И. Захарченко, В. В. Середенко. – Харьков: Нац. аэрокосм. ун-т им. Н. Е. Жуковского «Харьков. авиац. ин-т», 2018. – 56 с.
- Захарченко, Н. И. Контрольные задания по химии для студентов–заочников / Н. И. Захарченко, Н. Д. Волкова, Д. Е. Коваленко. – Харьков: Гос. аэрокосм. ун-т им. Н. Е. Жуковского «Харьков. авиац. ин-т», 1998. – 51 с.

Навчальне видання

**Захарченко Микола Іванович
Середенко Вікторія Валентинівна**

ХІМІЯ

Частина 2

БУДОВА РЕЧОВИН І ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ЯВИЩА

Редактор Є. О. Александрова

Зв. план, 2019

Підписано до друку 20.06.2019

Формат 60×84 1/16. Папір офс. № 2. Офс. друк

Ум. друк. арк. 4,9. Обл.-вид. арк. 5,5. Наклад 200 пр.

Замовлення 224. Ціна вільна

Видавець і виготовлювач

Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського
«Харківський авіаційний інститут»
61070, Харків-70, вул. Чкалова, 17
<http://www.khai.edu>

Видавничий центр «ХАІ»
61070, Харків-70, вул. Чкалова, 17
izdat@khai.edu

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів
видавничої продукції сер. ДК № 391 від 30.03.2001