МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ТАВРІЙСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРОТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ДМИТРА МОТОРНОГО
Факультет агротехнологій та екології
Кафедра «Плодоовочівництва, виноградарства та біохімії»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри ПВБ
доц. _____Максим КОЛЕСНІКОВ
«___» _____2021 р.

Конспект лекцій з навчальної дисципліни «Хімія»

для здобувачів ступеня вищої освіти «Бакалавр»
зі спеціальності 208 «Агроінженерія» на основі ОПП «Агроінженерія»
(на основі повної загальної середньої освіти)

Мелітополь
2021

УДК 66.017 (073)

Х46

Конспект лекцій підготувала: кандидат сільськогосподарських наук, доцент **Тетяна ГЕРАСЬКО**

Рецензент: кандидат сільськогосподарських наук, доцент Людмила ТОДОРОВА

Конспект лекцій затверджено на засіданні кафедри «Плодоовочівництва, виноградарства та біохімії».

Протокол № __ від _____

Завідувач кафедри ПВБ

доцент _____ Максим КОЛЕСНІКОВ

Схвалено методичною комісією факультету МТ зі спеціальності 208 «Агроінженерія» для СВО «Бакалавр»

Протокол від _____20__ року № __

Голова, доцент _____ Андрій СМЄЛОВ

© ТДАТУ, Геращко Т.В. 2021 рік

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА **5**
ЛЕКЦІЯ 1. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ **7**
1.1.Класифікація розчинів **7**
1.2.Процес розчинення, енергія процесу **10**
1.3.Розчинність твердих речовин, рідин і газів **14**
1.4.Закон Генрі **15**
1.5.Осмос. Закон Вант–Гоффа **16**
1.6.Тиск насиченої пари **17**
1.7.Антифризи **18**
1.8.Демонстраційні досліди **18**
ЛЕКЦІЯ 2. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ (ПОЛІМЕРИ) **20**
2.1.Характеристика і отримання полімерів **20**
2.2.Фізичні властивості високомолекулярних сполук **21**
2.3.Класифікація полімерів **22**
2.4.Природні високомолекулярні сполуки **25**
2.5.Штучні полімери **26**
2.6.Синтетичні полімери **27**
2.7.Елементополімери **30**
2.8.Екологічні проблеми застосування синтетичних полімерів **31**
ЛЕКЦІЯ 3. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛІВ **33**
3.1.Фізичні властивості металів **33**
3.2.Одержання металів **36**
3.3.Хімічні властивості металів **37**
3.4.Значення металів для людини **39**
ЛЕКЦІЯ 4. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ **41**
4.1.Основні положення електрохімії **41**
4.2.Поняття про електродні потенціали. Виникнення стрибка потенціалу **42**
4.3.Визначення і вимірювання електродних потенціалів **43**
4.4.Принцип дії гальванічного елементу **44**
4.5.Типи і характеристики основних первинних хімічних джерел струму **46**
ЛЕКЦІЯ 5. АКУМУЛЯТОРИ **52**
5.1.Акумулятори кислотні і лужні **52**
5.2.Кислотні акумулятори. Свинцевий акумулятор **53**
5.3.Лужні акумулятори **56**
5.4.Інші види акумуляторів **57**

ПЕРЕДМОВА

Хімія належить до числа основних фундаментальних природничих наук. Вона вивчає явища, які відбуваються навколо нас з перетворенням однієї сполуки в другу, або однієї енергії в іншу. Зміст дисципліни адаптовано до спеціальності; акцентовано увагу на хімічних процесах, що відбуваються в навколишньому середовищі, закономірностях їх перебігу, можливостях впливу на них різних факторів.

Курс «Хімія» складає основу теоретичної підготовки студентів, відіграє роль фундаментальної природничої бази, без засвоєння якої неможлива успішна діяльність сучасного спеціаліста. Предметом навчальної дисципліни «Хімія» є: вивчення найпростіших й разом з тим найбільш загальних закономірностей явищ природи, властивостей і будови матерії та законів її руху, хімічних явищ у біологічних об'єктах, а також дослідження фундаментальних процесів, що складають основу живої природи.

Навчальна програма розрахована на здобувачів ступеня вищої освіти «Бакалавр». Програма побудована за вимогами кредитно-модульної системи організації навчального процесу у вищих навчальних закладах, рекомендованою Європейською кредитно-трансферною системою (ECTS).

Метою вивчення дисципліни є одержання здобувачами знань, умінь, здатностей (компетенцій) для здійснення ефективної професійної діяльності через розуміння хімічних аспектів сучасних технологій та екологічних явищ.

Завдання дисципліни — надання інформації з хімічного складу, будови та властивостей електролітів, паливно-мастильних матеріалів, рослин, ґрунтів, опадів, повітря, добрив, хімічних засобів захисту рослин тощо; навчити здобувача ВО основним методам якісного і кількісного аналізу іонів, простих і складних речовин, їх принципам, ходу виконання аналізу, розрахунків; надання здобувачам ВО навичок виконання хімічного експерименту, якісного та кількісного визначення вмісту хімічних речовин; аналізувати та систематизувати науково-технічну інформацію для організації матеріально-технічного забезпечення аграрного виробництва.

Результати навчання (з урахуванням soft skills)

У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен оволодіти наступними ***компетентностями:***

Інтегральна компетентність

Здатність розв'язувати складні спеціалізовані задачі та практичні проблеми у галузі агропромислового виробництва , що передбачає застосування певних знань та вмінь, технологічних методів та прийомів і характеризується комплексністю та невизначеністю умов.

Загальні компетентності

ЗК 6. Знання та розуміння предметної області та розуміння професії.

ЗК 7. Здатність застосовувати знання у практичних ситуаціях.

ЗК 8. Здатність вчитися і оволодівати сучасними знаннями.

Фахові компетентності

ФК 2. Здатність проектувати механізовані технологічні процеси сільськогосподарського виробництва, використовуючи основи природничих наук.

ФК 3. Здатність використовувати основи механіки твердого тіла і рідини; матеріалознавства і міцності матеріалів для опанування будови, та теорії сільськогосподарської техніки.

ФК 10. Здатність організовувати використання сільськогосподарської техніки відповідно до вимог екології, принципів оптимального природокористування й охорони довкілля.

ФК 12. Здатність аналізувати та систематизувати науково-технічну інформацію для організації матеріально-технічного забезпечення аграрного виробництва.

Soft skills:

- **комунікативні навички:** письмове, вербальне й невербальне спілкування; уміння грамотно спілкуватися по e-mail; вести суперечки і відстоювати свою позицію, спілкування в конфліктній ситуації; навички створення, керування й побудови відносин у команді.

- **уміння виступати привселюдно:** навички, необхідні для виступів на публіці; проводити презентації.

- **керування часом** - уміння справлятися із завданнями вчасно.

- **гнучкість і адаптивність:** гнучкість, адаптивність і здатність мінятися; уміння аналізувати ситуацію, орієнтування на вирішення проблем.

- **лідерські якості:** уміння спокійно працювати в напруженому середовищі; уміння ухвалювати рішення; уміння встановлювати мету, планувати.

- **особисті якості:** креативне й критичне мислення; етичність, чесність, терпіння, повага до навколишніх.

ЛЕКЦІЯ 1. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

Мета лекції: Ознайомлення з класифікацією, властивостями та застосуванням розчинів, основними хімічними теоріями розчинів.

Матеріал лекції сприяє формуванню наступних компетентностей: і**нтегральна компетентність (**критичне осмислення основних теорій, методів та принципів хімії); з**агальна компетентність (**знання та розуміння сучасних теоретичних положень теорії розчинів, практичне застосування законів Генрі, Вант-Гоффа, Рауля); **soft skills (**креативне й критичне мислення; етичність, чесність, терпіння, повага до навколишніх).

У процесі вивчення властивостей розчинів здобувач ступеня вищої освіти повинен отримати **знання** про:

- класифікацію розчинів;
- як відбувається процес розчинення твердих речовин, рідин та газів;
- основні положення теорії розчинів;
- практичне застосування теорії розчинів.

План лекції

1.1.Класифікація розчинів
1.2.Процес розчинення, енергія процесу
1.3.Розчинність твердих речовин, рідин і газів
1.4.Закон Генрі
1.5.Осмос. Закон Вант–Гоффа
1.6.Тиск насиченої пари. Закони Рауля
1.7.Антифризи
1.8. Демонстраційні досліди

1.1.Класифікація розчинів

У природі, техніці та побуті нас оточують **дисперсні системи**: гірські породи, ґрунт, вода річок та океанів, повітря, яким ми дихаємо, пальне для машин, кров, молоко, будівельні матеріали, фарби і т. і. Система, у якій одна речовина у вигляді дрібних частинок розподілена в іншій речовині, називається **дисперсною системою** (табл. 2.1). Роздроблену речовину називають **дисперсною фазою**, а середовище, у якому вона розподілена - **дисперсійним середовищем**. Лінійні розміри частинок дисперсної фази коливаються у широких межах від 1нм (10^{-9}м) до 1мм (10^{-3}м).

Таблиця 2.1

Гетерогенні дисперсні системи

Агрегатний стан дисперсійного середовища	**Агрегатний стан дисперсної фази**		
	Газ	**Рідина**	**Тверде тіло**
Газ	Гомогенна система, немає поверхонь розділу	Туман	Дим, пил
Рідина	Піни, шипучі напої	Емульсії (молоко, каучук, нафта)	Суспензії (кава, золі металів)
Тверде тіло	Тверді піни (пемза, хліб)	Рідинні включення у твердих тілах (перли)	Тверді включення у твердих тілах (рубін)

Всі дисперсні системи за величиною частинок дисперсної фази можна розділити умовно на 3 групи: грубо дисперсні (> 100 нм), колоїдно - дисперсні (1 ÷ 100 нм) і істинні розчини (<1нм).

Дисперсійні системи можуть бути:

1.Гомогенні: всередині яких немає поверхонь розділу, що відокремлюють частинки системи - сюди відносять газові суміші, істинні розчини, деякі сплави.

2.Гетерогенні: які мають поверхню розділу між фазами і різний розмір часток дисперсної фази і дисперсійного середовища. До них відносять колоїдні системи і грубодисперсні системи.

Цікаво уявити собі розчини металів у воді. Гідрозолі металів - суспензії частинок дуже малого розміру (10^{-9}-10^{-6} м), забарвлення яких залежить від розміру частинок металу. Наприклад, колоїдні гідрозолі срібла в міру зменшення розмірів частинок змінюють синє забарвлення на фіолетове, потім на червоне і, нарешті, на жовте, хоча іони срібла у розчині безбарвні. Так, можливе утворення іонного розчину. Тобто, просте запитання, чи розчинюється металева ложка у тарілці з борщем, має відповідь – так. За одну годину вода спроможна «вигризти» з кристалічної решітки декілька іонів металу, які утворюють іонний розчин. Ця властивість надає оздоровчі якості посуду із срібла а також «чарівну» силу водам річки Ганг. Гідрозолі металів (Ag, Au, Cu, Pt, Pd) цікавлять багатьох розробників оптоелектронних приладів для створення інтегрально-оптичних пристроїв, швидкодіючих оптичних перемикачів. Отримують **гідрозолі** металів методом електричного диспергування - при утворенні вольтової дуги між електродами з металу, поміщеними у воду, метал випаровується, а потім у холодній воді конденсується. Забарвлення золів металів

пояснюється великою різницею щільності, а отже, і показників заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Прикладом **твердого золю** може слугувати рубінове скло, в якому колоїдно-дисперсне золото (0,0001 %) розподілене по об'єму силікатного скла. Існує також селеновий, мідний рубін (гематінон - скло кривавого кольору), сірчистий рубін. При варінні мідного рубіну спочатку частки міді дуже малі, і їх присутність в склі нічим не виявляється (скло безбарвне). Але варто тільки це скло нагріти і потримати при температурі 600-700 °С, як починає з'являтися червоне забарвлення і скло перетворюється на рубін.

Що ж тут відбувається? Виявляється, що при цих температурах, хоча скло ще тверде, в ньому вже можливий деякий рух, і ось частинки міді наближаються одна до одної, збираються разом і шикуються у певному порядку. Ці кристали вже настільки великі, що утворюють як би сітку, у якій застряють промені світла всіх кольорів, крім червоного, вони як би фільтрують світло.

Забарвлення дорогоцінного каміння має схожу природу – це також приклад твердого золю. Так, сапфір, рубін, корунд мають однакову хімічну формулу з глиноземом – оксид алюмінію Al_2O_3, але синє забарвлення сапфіру обумовлюється присутністю домішок титану (Ti) і заліза (Fe); червоне забарвлення рубіну – хрому (Cr); корунд без домішок – дешевий сіруватий камінь.

Рідинні включення у твердих тілах формують так звані кристалогідрати. Наприклад – перли. Середній хімічний склад перлів: $CaCO_3$ - 91,72%, конхіолін (органічна речовина білкової природи, з якої складається каркас перлів та зовнішній шар раковини молюсків) - 5,94%, вода - 2,23%. Випаровування води може призвести до втрати структури перлів і перетворення їх на звичайнісіньку крейду ($CaCO_3$), що і відбулося одного разу з перловим намистом, яке зберігалося 50 років у банківському сейфі.

Розчини – гомогенні системи, які складаються із 2-х або декількох компонентів, де частки однієї речовини рівномірно розподілені між частками іншої.

На відміну від хімічних сполук, що характеризуються сталістю складу, склад розчинів може змінюватися в певних межах, але також як хімічні сполуки розчини однорідні.

За агрегатним станом розчини класифікуються:

рідкі ($NaCl + H_2O$; $HNO_3 + H_2O$; $I_2 + C_2H_5OH$**), тверді (**бронза (Cu+Sn), латунь (Cu+Zn) **і газоподібні** (повітря **(**21 % O_2 + 78% N_2 + 1 % інших газів**).**

За величиною часточок дисперсної фази розчини бувають:

1)Істинні – часточки < 1 нм (мілімікрон)

2)Колоїдні – від 1 до 100 нм

3)Завісі – від 100 і більше нм

Існують дві теорії розчинів:

1.Теорія Д.І. Менделєєва (хімічна, гідратна, сольватна): розчинна речовина взаємодіє з розчинником.

$CuSO_4{*}5H_2O$; $NH_3 + H_2O$ --> NH_4OH

2.Теорія С. Арреніуса: розчинник не реагує з розчинною речовиною.

Правомірні обидві теорії – розчини можуть бути як сполуками, так і сумішами.

Сполуки	Суміші
1. Склад постійний.	1.Склад змінюється в широких межах.
2. Діє Закон еквівалентів.	2.Змішуються в будь-яких кількостях.
3. Отримана речовина завжди однорідна.	3. Неоднорідні.
4. При їх утворені виділяється чи поглинається енергія.	4. Енергія може не змінюватися.
5. Змінюється колір.	5. Змішуються кольори.

Істинні розчини (молекулярно- або іоннодисперговані системи):

1)Утворюються самовільно

2)Між рідиною і речовиною може пройти реакція ($2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$; $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$)

3)Стійкі

4)Однорідні (однофазні)

5)При розчиненні часто об'єм зменшується (500 мл етилового спирту+500 мл води=965 мл). Явище скорочення об'єму при змішуванні рідин відомо під назвою контракція.

1.2.Процес розчинення, енергія процесу

Найбільше практичне значення мають рідкі розчини. Розглянемо процес розчинення. Для того, щоб перевести кристалічну речовину у розчин, треба затратити роботу по подоланню сил, які з'єднують молекули у кристал, тобто затратити енергію, щоб зруйнувати кристалічну решітку. У цьому разі необхідно, щоб розчинник мав взаємодію з молекулами кристалу. Тобто: *коли сили взаємодії між молекулами речовини, що розчиняємо, і розчинником більші, ніж сили взаємодії між молекулами розчиненої речовини, то відбувається розчинення.*

Розчинення кристалічної речовини можна уявити як подвійний процес:

1. Гідратація частинок (молекул, атомів, іонів).

2. Зруйнування кристалічної решітки.

Причини розчинення речовин у воді:

1.Вода складається з полярних молекул (диполів).

При утворенні молекули води орбіталі р-електронів атома Оксигену перекриваються орбіталлю s-електрона атома Гідрогену – вздовж лінії координат, утворюючи кут між зв'язками 104,5°. Позитивні і негативні заряди розташовані нерівномірно і знаходяться на протилежних кінцях молекули, тому молекула води має два полюси і є диполем. Між атомами Оксигену і Гідрогену в молекулі води виникають міцні зв'язки, тому розкласти молекулу на атоми можна лише за допомогою електричного струму. Оскільки атоми Оксигену набувають частково негативного заряду, то вони можуть взаємодіяти з атомами Гідрогену іншої молекули води, які мають частково позитивний заряд. Такий зв'язок називається **водневим**. Наприклад, це спостерігається в кристалі льоду.

2.Вода послаблює взаимодію між йонами у 81 раз. Диполі води «вирівають» іони з кристалічної решітки.

*3.**Кристалічна решітка руйнується.***

4.У розчин переходять гідратовані іони (рис. 1).

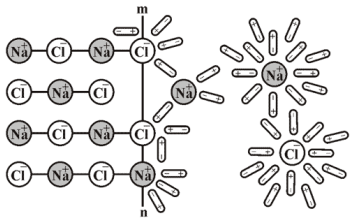


Рис. 2.1. Схема розчинення натрій хлориду у воді (m-n – поверхня кристалу).

Загальний тепловий ефект розчинення Q буде складатися із алгебраїчної суми енергії гідратації **g** (+, завжди екзотермічна) і енергії руйнування кристалічної решітки **c (-,** завжди ендотермічна); **Q** - теплота розчинення.

$$\mathbf{Q = g - c}, \qquad (2.1)$$

тобто, якщо g > c, то Q > 0, виділяється тепло, $t^0 > 0$; якщо g < c, то Q < 0, поглинається тепло, $t^0 < 0$. Наприклад, розбавляємо H_2SO_4: якщо лити кислоту у воду, температура розчину буде 96°С, а коли навпаки 180°С (небезпечно). *Тепло виділяється при розчиненні $NaOH$, $AgN0_3$, H_2S0_4, $ZnS0_4$. При розчиненні NH_4NO_3 – температура знижується до – 10°С. Тепло поглинається при розчиненні $NaN0_3$, KCI, K_2S0_4, $KN0_2$, NH_4CI (табл. 2.2, 2.3).*

Таблиця 2.2

Солі, що застосовують для охолодження

Сіль	Вода-сіль (температура води +13°С)		Сніг-сіль	
	На 100 мас.частин води беруть	Отримують температуру (°С)	На 100 мас.частин снігу беруть	Отримують температуру (°С)

	солі (мас.частин)		солі (мас.частин)	
KNO3	16	3,0	13	- 2,9
KCl	30	0,6	30	- 11,1
NH4Cl	30	- 5,1	25	- 15,8
NH4NO3	60	- 13,6	45	- 17,3
NaNO3	75	- 5,3	50	- 17,3
NaCl	36	10,1	33	- 41,2
CaCl2•6H2O	250	12,4	82	- 22,0
			125	- 40,0
			143	- 55,0

Чому під час розчинення речовин в одних випадках спостерігається розігрівання, а в інших – охолодження? Це пояснюється тим, що при зв'язуванні частинок речовини, що розчиняється, з молекулами розчинника виділяється енергія (при утворенні зв'язків у гідрат-іонах), а при руйнуванні зв'язків між йонами кристалу теплота поглинається.

Таблиця 2.3

Охолоджувальні суміші

Склад суміші (у мас. частинах)	Отримують температуру (°С)
H2O – 16; NH4Cl – 5; KNO3 - 5	- 12
HCl – 9; Na2SO4•10 H2O - 8	- 18
H2O – 1; Na2CO3 – 1; NH4NO3 - 1	- 22
HNO3 – 4; NaPO3•10 H2O - 9	- 25
Лід – 5; NaCl – 2; NH4Cl - 1	- 25
HNO3 – 4; NH4NO3 – 5; Na2SO4 - 6	- 40

Якщо теплоти виділяється більше, ніж витрачається на розрив зв'язків між частинками речовини, що розчиняється, то розчинення супроводжується нагріванням. Якщо теплоти виділяється менше при утворенні гідрат-іонів, необхідна енергія вбирається ззовні й відбувається охолодження. За цією ознакою процес розчинення слід віднести до фізичних явищ. Як ви знаєте, виділення теплоти – це ознака хімічної реакції. Отже, під час розчинення здійснюються й хімічні реакції. Наприклад, молекули сульфатної кислоти реагують з молекулами води й утворюються сполуки складу: $H_2SO_4•H_2O$ (моногідрат сульфатної кислоти) і $H_2SO_4•2H_2O$ (дигідрат сульфатної кислоти).

Взаємодію молекул сульфатної кислоти з молекулами води відносять до реакцій гідратації, а речовини, що при цьому утворюються, називають **гідратами**.

Через деякий час після розчинення гідрат-іони руйнуються, однак деякі іони так міцно утримують біля себе диполі води, що в такому стані можуть зберігатися навіть після нагрівання - утворюються кристалогідрати.

Кристалічні речовини, до складу яких входить певне число молекул води, називають **кристалогідратами**.

Вода, яка входить до складу кристалів, називається **кристалізаційною водою**.

У тому, що між частинками розчиненої речовини і молекулами розчину відбувається взаємодія, переконаємося на досліді. Якщо в пробірку до білого порошку купрум (II) сульфату ($CuSO_4$) долити трохи води, спостерігається сильне нагрівання розчину, а порошок із білого стає блакитним.

Якщо цей розчин випарувати досуха, то замість білого порошку утворюється у вигляді кристалів інша речовина – мідний купорос. Хімічний аналіз показує, що у мідному купоросі кожна молекула купрум сульфату зв'язана з п'ятьма молекулами води, тому склад мідного купоросу зображується формулою $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

$$CuSO_4 + 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

При прожарюванні мідного купоросу вода з нього виділяється і знов утворюється купрум (II) сульфат: $CuSO_4 \cdot 5H2O \rightarrow CuSO_4 + 5H_2O$. *Кількість молекул води у формульній одиниці кристалогідрату не пов'язана з валентністю елементів.*

У властивостях сумішей є цікава закономірність: температура плавлення суміші декількох речовин нижче, ніж температура плавлення кожної з чистих речовин окремо. Так, температура плавлення чистої води (у вигляді льоду або снігу) 0°С. Якщо внести у лід домішку кухонної солі, то лід починає плавитися при більш низьких мінусових температурах. Температура плавлення залежить від співвідношення льоду і солі, швидкості перемішування і навіть ступеня подрібнення льоду.

Найнижча температура замерзання даного розчину солі називається **кріогідратною температурою** (точкою). *Для розчину NaCl кріогідратна температура мінус 21,2 °С за концентрації 23,1%.* Щоб розплавити кристали льоду потрібна величезна кількість енергії, яка береться з навколишнього середовища та з самої суміші. У підсумку температура суміші різко падає. Застосовують це явище в ожеледь.

Посипавши лід сіллю отримуємо прикордонний шар, в якому суміш льоду і солі починає плавитися, тому що температура замерзання цього шару нижче. В результаті утворюється плівка з водного розчину солі, що збільшує площу зіткнення солі з льодом, поки весь лід не розтопиться, відібравши енергію у повітря. Стояти на сольовий каші **холодніше**, ніж просто на льоду, зате не слизько. Це явище застосовували у давнину для виготовлення морозива. Бочку зі снігом і сіллю застосовували як морозильник.

Внутрішня енергія неврегульованої рідини вища, ніж у впорядкованого твердого тіла, тому при переході з одного стану в інший спостерігається виділення (або поглинання) тепла. Як відомо з курсів елементарної фізики і хімії, теплота, що виділяється при перетворенні рідини на тверде тіло, називається прихованою теплотою кристалізації. Тобто, на практиці щоб вода перетворилася на лід треба охолодити її не до 0°С, а нижче. Чому ж вважається, що вода замерзає при 0°С? Вода замерзає при нулі градусів Цельсія (при тиску 1 атм (760 мм рт. ст) тільки при відведенні тепла, яке виділяється при кристалізації.

А лід тане при цій же температурі, тільки якщо до нього підводиться тепло. Якщо простіше, то вода замерзає, тільки якщо її оточує повітря, яке холодніше нуля. А лід тане, якщо температура навколишнього повітря вище нуля. При цьому для процесу кристалізації води з рідкої фази необхідна присутність у воді мікрозависей (неоднорідних частинок пилу, бульбашок повітря), які служать ядрами кристалізації. *Якщо вода занадто чиста, і в ній немає ядер кристалізації, то вода може залишатися у рідкому стані навіть при мінус 70°С.* Цікаво, що аналогічним чином і перегріта очищена вода «не бажає» перетворюватися на пару, навіть якщо її температура перевищує температуру кипіння води. При досить високому тиску воду можна нагріти настільки, що в ній може розплавитися свинець (327 ° С), і все ж вона не буде кипіти.

Концентрація – це кількість речовини розчиненої у визначеній кількості розчину або розчинника. У промисловій практиці найчастіше використовують масову або вагову концентрацію. Звичайно її подають у відсотках, тобто в кількості грамів речовини, яка міститься в 100 грамах розчину. Процентна концентрація показує скільки грамів речовини знаходиться в 100 г розчину.

1.3.Розчинність твердих речовин, рідин і газів

Розчинення – процес динамічний, зворотний. Коли настає рівновага: нерозчинена речовина ↔ речовина у розчині, то одержаний при цьому розчин називається **насиченим**, а гранична концентрація насиченого розчину – розчинністю. ***Розчинність коливається у широких межах. Якщо в 100г H_2O розчиняється > 10г речовини, то така речовина називається легкорозчинною; до 1г – важко розчинна; < 0,01 г – нерозчинна. Абсолютно нерозчинних речовин немає.***

Як видно із рисунку 2.2, в ***основному із підвищенням температури усі тверді речовини збільшують свою розчинність***.

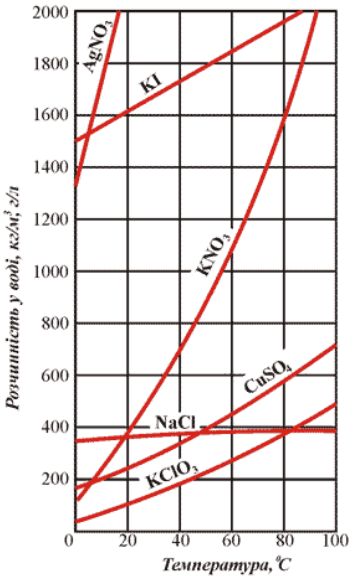


Рис.2.1. Криві розчинності деяких солей

Розчин з великою концентрацією розчиненої речовини називається ***концентрований або міцний****. З малою концентрацією* ***– розведеним або слабим.*** Не треба змішувати поняття концентрований з насиченим. Концентрований розчин не завжди може бути насиченим. Якщо речовина добре розчиняється у розчиннику, тоді розчин може бути концентрований але не насичений. Наприклад, 20% KNO_3 – цей розчин концентрований але не насичений. Для його насичення треба розчинити 31,5г KNO_3 в 100 г H_2O. Насичений розчин може бути дуже розведений – це коли речовина погано розчиняється у розчиннику. Наприклад, гіпс 0,21 г в 100 г H_2O. Цей розчин насичений але розведений. Як утворюється **перенасичений розчин**? При зниженні температури насичений розчин може за певних умов зберігати зазначену концентрацію речовини, тобто концентрація розчину може виявитися вищою, ніж у насиченому розчині при даній температурі (наприклад, фруктове варення). Насичені розчини є стабільними системами, при даній температурі вони можуть існувати як завгодно довго без зміни концентрації. Перенасичені розчини є нестабільними системами, тобто досить перемішати або кинути у такий розчин крихітний кристалик речовини, як відразу ж починає виділятися тверда фаза. Цей процес відбувається доти, поки концентрація речовини не досягне концентрації насиченого розчину при даній температурі (цим пояснюється кристалізація варення при довготривалому зберіганні). ***Тиск практично не впливає на розчинність твердих речовин у рідинах, тому що об'єм системи із зміною тиску майже не змінюється. Розчинність газів із підвищенням температури зменшується (рис. 2.3), а з підвищенням тиску – збільшується***.

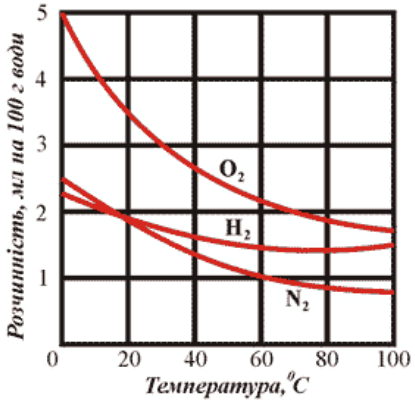


Рис. 2.2. Криві розчинності деяких газів

1.4.Закон Генрі

У 1803 р. Англійський вчений ***Уільям Генрі*** встановив ***закон: при сталій температурі розчинність газу в рідині прямо пропорційна його парціальному тиску над рідиною:***

$$c = k \cdot P \qquad (2.2)$$

де с – концентрація газу в рідині, Р – парціальний тиск газу над розчином, k – коефіцієнт пропорційності, який називають сталою Генрі.

Розчинність газів, які вступають у взаємодію з водою різко підвищується. CO_2, NH_3, HCI, HBr..... Тому розчинність їх не підлягає закону Генрі.

Якщо різко знизити тиск, розчинені гази швидко виділяються з рідини. Цим пояснюється утворення великої піни при відкриванні пляшки з пивом чи іншими газованими напоями, які насичені під тиском діоксидом вуглецю. Подібне явище відбувається при так званій «кесонній хворобі». При швидкому підйомі водолазів розчинені під високим тиском у крові гази починають швидко виділятися, кров наче закипає.

1.5.Осмос. Закон Вант–Гоффа

Розчинена речовина прагне до того, щоб рівномірно розподілитися по всьому об‘єму розчину. ***Дифузія — процес випадкового невпорядкованого переміщення частинок під впливом хаотичних сил, зумовлених тепловим рухом і взаємодією з іншими частками.*** Дифузія — перенесення речовини, зумовлене вирівнюванням її концентрації, точніше, хімічного потенціалу у спочатку неоднорідній системі (рис. 3.4).

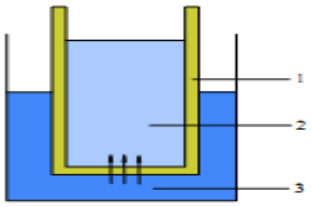


Рис. 2.3. Дифузія розчинника через напівпроникну перегородку (осмос): 1 – склянка з глини зі звуженими порами, 2 – розчин, 3 – розчинник

Дифузія розчинника крізь напівпроникну перегородку *називається осмосом.*

Тиск, що чине розчин на стінки посудини в результаті дифузії називається *осмотичним тиском.*

Завдяки осмосу відбувається безліч процесів у живій природі – наприклад, всмоктування води рослинами з ґрунту. Справа у тому, що клітинний сік рослин має більшу концентрацію солей, ніж ґрунтовий розчин, а клітинні стінки слугують напівпроникними мембранами. До того ж спрацьовують капілярні сили – якщо радіус капіляру порівнянний з радіусом кривизни меніску рідини у капілярі, відбувається втягування рідини у капіляр.

***Закон* Вант-Гоффа**

Рівняння стану ідеального газу Менделеєва – Клапейрона:

$$\mathbf{P = CRT,} \qquad (2.3)$$

де С - молярна концентрація, R - універсальна газова постійна (8, 314 Дж/ К * моль), Т – абсолютна температура (273° К).

Знайшовши аналогію між газами і розчинами Якоб Хендрік **Вант-Гофф сформулював закон:** ***осмотичний тиск пропорційний молярній концентрації розчиненої речовини і абсолютній температурі.***

$$\pi = C_м RT \tag{2.4}$$

Осмотичний тиск дорівнює тому тиску, який чинила б розчинена речовина, перебуваючи в газоподібному стані і займала об'єм, рівний об'єму розчину.

1.6.Тиск насиченої пари

Закони Рауля. ***Пара, яка знаходиться у рівновазі з рідиною називається насиченою,*** *а тиск з яким вона діє на стінки посуду називається* ***тиском насиченої пари.***

Перший закон *Франсуа Марі* ***Рауля***

Пониження тиску насиченої пари над розчином пропорційно молярній концентрації розчиненої речовини.

$$\frac{P - P_1}{P} = \frac{n}{N + n} \tag{2.5}$$

P - тиск пари над чистим розчинником,

P_1 - тиск пари над розчином, ($P - P_1 = \Delta P$),

n – число молей розчиненої речовини неелектроліту,

N – число молей розчинника.

Із закону видно, що **зниження тиску пари не залежить від природи розчиненої речовини, а залежить від кількості молекул цієї речовини.**

Другий і третій закони Рауля

Пониження температури замерзання і підвищення температури кипіння пропорціональні моляльній концентрації розчиненої речовини.

$$\Delta t_{зам} = \frac{K_{кр} \bullet m \bullet 1000}{M \bullet L} \tag{2.6}$$

$$\Delta t_{кип} = \frac{K_e \bullet m \bullet 1000}{M \bullet L}, \tag{2.7}$$

де $K_{кр}$ – кріоскопічна константа (від грецького слова "*kzyos*" – холод); K_e - ебуліоскопічна константа (від латинського слова "*ebullire*" – викіпати); m – маса неелектроліту; L – маса розчинника; M – молекулярна маса неелектроліту.

1.7.Антифризи

Антифризи – рідини (розчини) з низькими температурами замерзання. Вони застосовуються у системі охолодження автомобілів та тракторів. Найбільш поширеними є антифризи на основі етиленгліколю ($C_2H_4(OH)_2$ – двоатомний спирт).

Що характерно, $t_{зам}$ етиленгліколю ($C_2H_4(OH)_2$) = - 12°С, а якщо його розбавляти водою у співвідношенні 70 : 30, можна приготувати антифриз, який буде замерзати при мінус 68°С.

*Слово «ТОСОЛ» утворено з абревіатури «ТОС» - «Технологія органічного синтезу», відділу НДІ органічної хімії і технології, де працювали творці цього антифризу, і закінчення «ол», що застосовується для позначення спиртів.

Яка різниця між тосолом та антифризом? Тосол – це різновид антифризу. Антифриз – ширше поняття, ніж тосол.

1.8.Демонстраційні досліди

1.При охолоджуванні концентрованого розчину солі, при випаровуванні води з нього, сіль може виділятися з розчину, кристалізуватись. Особливо цікаво відбувається кристалізація з перенасичених розчинів деяких солей.

Приготуйте перенасичений розчин тіосульфату натрію $Na_2S2O_3 \cdot 5H_2O$. Для цього колбу з 250 г тіосульфату натрію нагрівайте на киплячій водяній бані. Через деякий час усі кристали зникнуть. Це означає, що сіль розчиняється в кристалізаційній воді. Якщо невелика кількість кристалів не зникає, добавте в колбу кілька мілілітрів води.

Закрийте колбу ватним тампоном і поставте не струшуючи охолоджуватись. В охолоджену рідину вставте скляну трубочку, звужену в нижній частині, і опустіть кристалик тіосульфату натрію. Відбувається досить ефективне явище – уся маса пересиченого розчину перетворюється в суцільну кристалічну масу.

2.З помітним навіть на дотик охолодженням розчиняється у воді багато солей, у тому числі кухонна сіль. Розчинення у воді деяких солей супроводжується дуже великим зниженням температури. Так, якщо розчиняти у воді амоній хлорид у тонкостінній склянці, яка стоїть на мокрій дощечці, то поглинається стільки тепла, що склянка примерзає до дощечки.

3.Помістіть у пробірку суху сіль кобальт хлориду і добавте невелику кількість безводного ацетону. Вміст перемішайте. Сіль і шар ацетону набуде синього кольору. Добавте воду. Розчин набуде рожевого кольору. Суть досліду у тому, що ацетон поглинає воду з кристалогідрату, кристалогідрат руйнується. Безводна сіль, яка при цьому утвориться має синє забарвлення. Якщо добавити воду, відбувається зворотний процес – утворення кристалогідрату:

$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ *(рожевий кристалогідрат)* ⇄ $CoCl_2$ *(синя безводна сіль)* + $6H_2O$

Цей дослід показує, що кристалогідрати утримують воду по-різному. Наприклад, якщо добавити ацетон до мідного купоросу, зміни кольору не відбудеться, тому що мідний купорос більш стійкий.

Питання для самоперевірки

1.Як ділять розчини за величиною часточок неелектроліту?
2.Дайте коротку характеристику теоріям розчинів Д.І. Менделєєва і С. Арреніуса.
3.Що характерно для істинних розчинів?
4.Охарактеризуйте етапи процесу розчинення.
5.Який спосіб вираження концентрації розчинів найчастіше використовується, як знаходить процентну концентрацію?
6.Дайте визначення насиченого розчину.
7.Що таке розчинність?
8.Як впливає температура і тиск на розчинність?
9.Сформулюйте закон Генрі.
10.Охарактеризуйте, що таке дифузія?
11.Що таке осмос, осмотичний тиск?
12.Сформулюйте закон Вант-Гофа.
13.Сформулюйте перший закон Рауля.
14.Про що говорять другий і третій закони Рауля, де вони використовуються у техніці?

Рекомендована література та інформаційні ресурси

Рекомендована література

1.Хімія [Текст] : [підручник] / В. П. Басов, В. М. Радионов, О. Г. Юрченко. - 3-тє вид., випр. - Київ :Каравела, 2003. - 280 с.

2. Загальна та неорганічна хімія : підручник : рекомендовано МОН України / Н. В. Романова. - Київ : Ірпінь : Перун, [2007]. - 480 с.

3.Загальна хімія / О.І. Буря, М.Ф. Повхан, О.П. Чигвінцева та ін. – Дніпро.: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

Іформаційні ресурси

1.Навчально-інформаційний портал ТДАТУ http://nip.tsatu.edu.ua

2.Наукова бібліотека ТДАТУ http://tsatu.edu.ua/biblioteka/

3.Сайт кафедри плодоовочівництва, виноградарства та біохімії http://www.tsatu.edu.ua/pvb/

ЛЕКЦІЯ 2. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ (ПОЛІМЕРИ)

Мета лекції: Ознайомлення з характеристикою, класифікацією, властивостями та застосуванням полімерів, новими екологічними розробками у хімії полімерів.

Матеріал лекції сприяє формуванню наступних компетентностей: і**нтегральна компетентність (**критичне осмислення основних теорій, методів та принципів хімії); з**агальна компетентність (**знання та розуміння сучасних тенденцій у використанні полімерів як конструкційних матеріалів, екологічних проблем, пов'язаних з виробництвом полімерів); **soft skills (**креативне й критичне мислення; етичність, чесність, терпіння, повага до навколишніх).

У процесі вивчення властивостей високомолекулярних сполук здобувач ступеня вищої освіти повинен отримати **знання** про:

- технології отримання полімерів;
- способи використання полімерів у техніці та побуті;
- класифікацію полімерів;
- характеристику найпоширеніших полімерів та пластмас.

План лекції

2.1.Характеристика і отримання полімерів
2.2.Фізичні властивості високомолекулярних сполук
2.3.Класифікація полімерів
2.4.Природні високомолекулярні сполуки
2.5.Штучні полімери
2.6.Синтетичні полімери
2.7.Елементополімери
2.8.Екологічні проблеми застосування синтетичних полімерів

2.1.Характеристика і отримання полімерів

Щоранку ми включаємо пластмасовий чайник і дивимося новини по телевізору з пластмасовим корпусом. Меблі, посуд, спортивний інвентар, лінолеум, клеї, монтажні піни, одяг із натуральних, штучних та синтетичних волокон - все це і багато іншого містить в своєму складі полімери (високомолекулярні сполуки). Розповсюдженість полімерів у сучасному світі пояснюється їхніми корисними властивостями (можуть приймати довільну форму, достатньо міцні, стійкі проти вологи, добрі утеплювачі, клеї, захисні покриття та ін.), а також їхньою високою рентабельністю.

Чим обумовлена висока рентабельність полімерів?

- можна вилучити операції механічної обробки;
- температура переробки складає всього150 — 250 °С;

- за один цикл формування отримують відразу декілька виробів;
- всі процеси переробки автоматизовані.

Полімери (*πολύ-* — багато (poli); *μέρος* — частина (meres) — «складається з багатьох частин») — високомолекулярні сполуки, молекули яких складаються з великого числа повторюваних атомних угруповань, з'єднаних у ланцюги.

Структурні одиниці, з яких складаються полімери називаються мономерами**.**

Молекулярна вага низькомолекулярних сполук не перевищує декілька сотень вуглецевих одиниць (в.о.). Високомолекулярні сполуки мають молекулярну вагу більше 10 000 в.о. **Молекули високомолекулярних речовин відрізняються від низькомолекулярних такими особливостями:**

- **Великою молекулярною вагою**
- **Ланцюговою будовою**

Розмір молекули полімеру визначається ступенем полімеризації, тобто числом ланок у ланцюзі. Якщо n = 10…20, речовина відноситься до легких масел. Зі зростанням *n* збільшується в'язкість, речовина стає воскоподібною, нарешті, при n = 1000 утворюється твердий полімер. Ступінь полімеризації необмежений: він може бути 10^4, і тоді довжина молекул досягає мікрометрів. Молекулярна маса полімеру дорівнює добутку молекулярної маси мономера та ступеня полімеризації. Зазвичай молекулярна маса полімерів перебуває у межах 10^3 … $3 \cdot 10^5$.

Сировинна база виробництва полімерів. Сучасне виробництво полімерів базується на вуглеводнях — продуктах переробки нафти, попутного і природного газу. Доля цього виду сировини складає близько 90 %, доля продуктів переробки вугілля — 9-10 %, а доля рослинної сировини — лише 1 %. Вартість сировини в собівартості виробництва полімерів складає 70-80 %.

2.2.Фізичні властивості високомолекулярних сполук

Високомолекулярні сполуки – це аморфні речовини, які можуть містити кристалічні фрагменти (до 60%). Температура плавлення визначається ступенем полімеризації. Речовини з лінійною структурою майже завжди гнучкі, еластичні, при високій температурі розм'якшуються.

Міцність полімеру збільшується, коли в його утворенні беруть участь молекули різної довжини.

Наявність в полімері бокових ланцюгів призводе до збільшення пружності, пластичності, міцності.

На фізичні властивості полімеру діє поперечний зв'язок. При його присутності розчинність зменшується, знижується і пластичність.

2.3.Класифікація полімерів

За структурою полімери бувають:

1)лінійні. Молекули лінійних полімерів зв'язані між собою лише силами Ван-дер-Ваальса. При нагріванні стають пластичними (можна змінити їх форму), тому лінійні полімери називають **термопластичними (термопласти)**. Не слід вважати, що термін «лінійні» позначає прямолінійні, навпаки, для них більш характерна зубчаста або спіральна конфігурація, що надає таким полімерам механічну міцність. Термопластичні полімери можна не лише плавити, але й розчиняти, тому що зв'язки Ван-дер-Ваальса легко руйнуються за дії реагентів. Наприклад, целюлоза, натуральний каучук.

2)розгалужені. Мають ланцюги з бічними відгалуженнями. Такі розгалужені полімери називають прищепленими. Зв'язуванням воєдино гнучких і жорстких сегментів в макромолекулах прищеплених сополімерів отримують міцні пластики щепленням бутадієну, ізопрену і деяких α-олефінів на полістирол, поліакрилонітрил, ПВХ (наприклад, АБС-пластик, полістирол ударостійкий, SAN (стірол+ акрилонітрил).

3)сітчасті. Їх ще називають **дуропласти** (від латинського durus - твердий). Справді, з усіх пластмас твердіше за все ті, які мають сітку тривимірної структури, тобто такі, у яких з'єднання ланцюгів відбувається по всіх трьох осях координат. Ці пластмаси стійкі і до дії розчинників. Такі полімери містять реакційні групи, які при нагріванні з'єднуються між собою. Цей процес незворотний – повторне нагрівання вже не розплавить утворені «містки» (так, наприклад, варене яйце вже скільки не вари – воно не стане м’яким). **Внаслідок великої реакційної здатності молекул**, яка проявляється при підвищенні температури, **такі полімери називають термореактивними (реактопластами)**. Наприклад, фенолформальдегідні смоли, амінопласти, епоксидні смоли, поліуретани, вініпласти, целюлоза, гума.

Розрізняють **плоскі та просторові сітчасті полімери**. Класичними прикладами плоских та сітчастих полімерів є відповідно **графіт та алмаз**.

Отже, за відношенням до температури полімери діляться на: *термопластичні* і *термореактивні*. **Термопластичні полімери отримують за реакцією полімеризації** (поліетилен, поліпропілен, поліметилметакрилат (плексиглас), поливінілхлорид, полістирол і ін.). Реакція чутлива до присутності домішок і вимагає, як правило, **високих тисків**. Такий процес у природних умовах неможливий. **Термореактивні полімери можуть утворитися** більш простим і природним шляхом— поступово від мономера до димеру, потім до тримеру, тетрамеру і т. д. Таке об'єднання мономерів, їхню «конденсацію», називають **реакцією поліконденсації**; вона **не вимагає високої чистоти, тиску**, але супроводжується зміною хімічного складу, а часто й виділенням побічних продуктів (звичайно водяної пари).

Отже, полімери можна отримати такими способами:

Спосіб полімеризації (Мономер має містити кратні зв'язки **).**

Спосіб поліконденсації (Мономери повинні містити не менше 2-х функціональних груп)**.**

Спосіб полімеризації: розриваються подвійні або потрійні зв'язки у органічних сполуках.

$$H_2C = CH_2 \rightarrow - H_2C - CH_2 -$$
$$A = A \rightarrow - A - A -$$

Тут ми маємо **однаковий** склад полімерних ланцюгів (**гомополімер**).

Спосіб поліконденсації: при утворенні полімеру йде звільнення низькомолекулярного продукту (H_2O, CO, H_2S).

$$(H - A) + (Б - OH) \rightarrow [- A - Б -] + H_2O$$

При поліконденсації структурні **ланцюги** можуть бути **різні** (**сополімер**).

Кількість ланцюгів (n) залежить від різних факторів: тиску, температури, каталізатора. Від величини ланцюгів або від їх кількості залежить властивості полімерів.

Для поліетилену: при n = 20 одержуємо в'язку рідину, при n = 100 одержуємо воскову речовину, а при n = 1000 отримаємо твердий продукт.

Отже, за складом ланцюгів бувають такі полімери:

1. *Гомополімери* – мономери мають одну і ту саму хімічну природу. Наприклад, поліетилен, поліпропілен, полістирол, крохмаль, целюлоза.

При цьому вони можуть бути розгалужені (лінійні) і привиті (прищеплені), але бокові ланцюги менші, ніж головні.

2. *Сополімери* – це продукти спільної полімеризації або поліконденсації мономерів різної природи. Наприклад, білки, ДНК, РНК, АВС-пластик.

За хімічною будовою полімери поділяються на:

1)**органічні** — головний ланцюг містить атоми C, H, O, N, S (крохмаль, поліетилен);

2)**неорганічні** — не мають атомів вуглецю у головних ланцюгах (можуть мати вуглець тільки у бокових радикалах). До них належать різні види скла і близько 80 % мінералів (селен, телур, кварц, силікатне скло, пластична сірка, поліфосфонітрилхлорид);

3)**елементоорганічні** — неорганічні полімери, бокові радикали яких – це так звані полісілоксани. Зв'язки Si—O—Si називають сілоксановими; вони досить міцні. Практично всі елементоорганічні полімери синтетичні (сілікон).

За походженням полімери поділяються на:

1. природні або натуральні, до яких відноситься велика група (білки, крохмаль, целюлоза, натуральний каучук та ін.).
2. синтетичні — утворені синтезом з низькомолекулярних речовин — мономерів (поліетилен з етилену, полістирол із стиролу). Це найбільша група, тому що синтез дозволяє цілеспрямовано регулювати склад і властивості.
3. штучні — утворюються з природних полімерів шляхом їхньої хімічної модифікації (наприклад, при взаємодії целюлози з азотною кислотою утворюється нітроцелюлоза).

Матеріали на основі полімерів можна класифікувати у такий спосіб:

- пластмаси,
- волокніти,
- шаруваті пластики,
- плівки,
- покриття,
- клеї.

Пластмаси за складом діляться на:

1. *Прості* – утворені однією смолою.
2. *Складні* – утворені декількома компонентами.

а) *зв'язуюча речовина* – основна;

б) *наповнювачі* – компоненти, які підвищують механічну стійкість (графіт, мука, тканина);

в) *пластифікатори* – добавки, які надають пластмасі еластичність, гнучкість і т.д.

г) *барвники* – забарвлюють пластмасу.

Майже всі відомі полімерні матеріали можуть бути сформовані у вигляді волокон. ***Послідовність виробництва волокон така*:** одержання відповідної солі; поліконденсація солі в смолу; переведення смоли у розплав або розчин; продавлювання розтопленої або розчиненої смоли через дуже дрібні отвори; холодна витяжка волокон.

Таблиця 3.1

Порівняльні характеристики фізико-механічних властивостей різних волокон

Волокно	Питома густина, г/см^3	Пружність, GPa	Гранична міцність на розрив, GPa	Розривне подовження, %
Шовк павуків A.diadematus	1,3	1–10	1,1 – 1,8	30

Шовк тутового шовкопряда B.mori	1,3	5	0,6	12
Найлон 6,6	1,1	5	0,9	18
Kevlar 49тм	1,4	130	3,6	3
Високоміцна сталева нитка	7,8	200	3,0	2

Слід мати на увазі, що фізико-механічні властивості треба оцінювати не за одним показником, а принаймні, за сукупністю двох показників, тобто міцність і пружність при різних видах деформаційного впливу. Так, згідно з вищенаведеними даними, сталева нитка виграє за пружністю, але програє за питомою густиною (дуже важка).

2.4.Природні високомолекулярні сполуки

До природних високомолекулярних сполук належать асфальт, бітум, шелак, смола хвойних дерев, ДНК, РНК, білки, крохмаль, целюлоза, каучук.

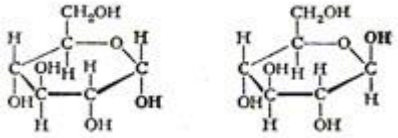
Білки – це залишки різних амінокислот зв'язаних між собою пептидним зв'язком. Молекулярна вага від десятків тисяч до кілька мільйонів в.о. Білки мають спіральну конфігурацію, укладену у складні «клубочкові» форми (вторинна, третинна, четвертинна структури). Окрему молекулу білку можна побачити лише в електронному мікроскопі, але вони здатні утворювати волокна (вовна, шовк, павутиння). Білок казеїн, що виділяється з молока, раніше використовувався для приготування клею, велике значення мала пластмаса, одержувана з казеїну (***галаліт***), робилися спроби отримувати з казеїну і штучне волокно. У США та Італії у 1939 році було розпочато виробництво казеїнового волокна «аралак», у 1943 р продукція цього волокна досягла приблизно 5000 т/рік. Казеїнове волокно за деякими властивостями (знижена теплопровідність, стійкість до зминання, еластичність) найбільш наближається до вовни, однак має значно меншу міцність, особливо у мокрому стані. Тому у 1948 р випуск волокна аралак був припинений, однак робилися спроби отримати штучні волокна з рослинних білків (з арахісу, сої), з білка кукурудзяних зерен було отримано волокно «вікар» (зеїнове волокно від лат. zea — кукурудза). Казеїновий клей свого часу використовували навіть при виготовлення гвинта гелікоптера (яка міцність і еластичність!). *Галаліт* для певних цілей застосовується і в наш час, у порівнянні з сучасними пластиками він більш екологічний у виробництві, а ще він *не накопичує статичну електрику*. Тому пряжу з синтетики в'яжуть спицями, які зроблені з галаліту.

До білкових полімерів відноситься **желатин**.

Крохмаль і целюлоза - мають один й той самий мономер – глюкозу, отже й однакову хімічну формулу - $(C_6H_{10}O_5)_n$. Молекули целюлози

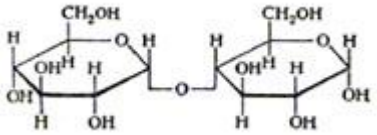
відрізняються від крохмалю більш високим ступенем полімеризації. У целюлози n=2500-3000 (до 4000), тоді як у крохмалю n=600-900.

Крім того, целюлоза побудована з ланок β-глюкози, а крохмаль - з α-глюкози. Зазначені форми глюкози, здається, мало відрізняються за своєю просторовою будовою:



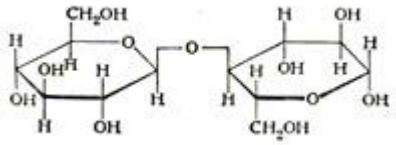
α-глюкоза і β-глюкоза

Але, наприклад, дві молекули α-глюкози зв'язуються з утворенням мальтози - солодового цукру:



,

а дві молекули β-глюкози зв'язуються з утворенням целобіози:



, які мають зовсім різні властивості.

Молекули целюлози, на відміну від крохмалю, не мають розгалужень, тобто вони побудовані більш впорядковано. Ланцюги молекул целюлози розташовуються паралельно один одному і утворюють між собою зв'язку за рахунок так званих «водневих містків».

Натуральні волокна з целюлози – це *бавовна, льон і пенька* (конопляне волокно).

Каучук – $(C_5H_8)n$. М. В. 170 –200 тис. в.о. Макромолекули каучуку побудовані ланцюгоподібно. При вулканізації відбувається зшиття молекул каучуку з сіркою і утворюється резина (гума). Коли сірки буде більше 25–30%, каучук перетворюється на тверду речовину чорного кольору – ебоніт. Із ебоніту роблять радіоприлади, медичний інструмент та ін.

2.5.Штучні полімери

Штучні полімери одержують шляхом хімічної переробки природних високомолекулярних речовин. Наприклад, ацетилцелюлоза, **целулоїд** - матеріал для виготовлення галантерейних виробів, іграшок та інших. Целулоїд - легкозаймистий. Ацетилцелюлоза, на відміну від нього малозаймиста, а пластмаса целон, яку виготовляють з неї, у полум'ї не займається, через що її часто називають негорючим целулоїдом. Целулоїдні пластмаси при терті об шерсть виділяють запах камфори.

Ацетилцелюлоза – складний ефір целюлози і оцтової кислоти $[C_6H_7O_2(–O–CH_3CO)_3]n$ - негорючий матеріал, який широко використовується для виготовлення кіноплівки, ацетатного шовку і пластмас (целулоїд, целон).

Ацетатний шовк отримують так: відходи бавовни при перемішуванні обробляють концентрованою оцтовою кислотою і її ангідридом в присутності невеликої кількості сірчаної кислоти, яка служить каталізатором. Утворюється триацетат целюлози - ефір целюлози з оцтовою кислотою, у якого етерифікованих всі три гідроксильні групи в кожному залишку глюкози, з яких побудована целюлоза.

Цю речовину піддають потім зворотному перетворенню в більш легко розчинний диацетат целюлози. Останній розчиняють в пропаноні (ацетоні) або суміші етанолу з бензолом і отримують прядильний розчин. Для виготовлення ниток цей розчин продавлюють через філь'єри - металеві або фарфорові диски з дуже вузькими отворами (кількість отворів коливається від 24 до 36 тис.) - в прядильну шахту, яка продувається нагрітим повітрям. При цьому розчинник випаровується і видаляється разом з потоком повітря. Пари розчинника конденсирують і знову використовують у виробництві. Далі нитки з однієї філь'єри на прядильних машинах з'єднуються в одну загальну нитку, витягуються і намотуються на бобіну.

Нітроклітчатка, тринітроклітчатка $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]n$ – ***піроксилін***. Це – ефір целюлози і азотної кислоти. Застосовується як вибухова речовина. Одержують бездимний порох.

$(C_6H_{10}O_5)_n + 3nHNO_3 \rightarrow 3nH_2O + [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]n$

Нітроклітчатка разом з камфорою утворюють ***целулоїд***, з якого одержують кіноплівки, іграшки, скло «триплекс».

Віскоза – одержують із целюлози і сірки. Із неї роблять целофан, віскозний шовк і т. д. Целюлозу для віскозного волокна отримують з ялинової деревини без будь-яких домішок.

2.6.Синтетичні полімери

Синтетичну речовину отримують шляхом полімеризації або поліконденсації. Вони ще називаються смолами, які використовуються у народному господарстві.

Наприклад, ***поліетилен*** – $(CH_2 – CH_2 –)n$. М.В. 60–300 тис. або до 3 млн. в.о. Він має високі електроізоляційні властивості, стійкий до лугів і кислот. При 110^0C розм'якшується, при $–20^0$C – стає крихким. Розчиняється у бензолі, толуолі, ксилолі, чотирьох хлористому вуглецю і осідає при охолоджені у вигляді порошку. Використовується в електротехніці, медицині, хімічній промисловості і т. д.

Уперше поліетилен було одержано 1932 р. методом високого тиску у Великій Британії, методом низького тиску — 1953 р. у ФРН.

$$n CH_2 = CH - CH_3 \xrightarrow{P, t^\circ, kat} \left(-CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} -\right)_n$$

Поліпропілен - легкий полімер М.в. 150 тис. в.о. міцний, розм'якшується при 160 – 165^{0}С. Добре формується. Використовується як ізоляційний матеріал, для виготовлення деталей телефонів, телевізорів.

$$n CH_2 = \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{P, t^\circ, kat} \left(-CH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} -\right)_n$$

Полістирол - М.в. 3-900 тис. в.о. Безкольорова маса, фарбується у різний колір. Хімічно стійкий. Застосовується для виготовлення різних деталей, акумуляторних банок і т.д. Полістирольний *пінопласт* застосовується як добрий ізолятор і утеплювач.

$$n CH_2 = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{P, t^\circ, kat} \left(-CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} -\right)_n$$

Полівінілхлорид - більш міцний ніж полістирол. Використовується для виготовлення гальванічних ванн, клейонок, плащів, сумок і т.д. Недолік – швидко «старіє».

Фторопласт – 4 (тефлон) [- CF_2 – CF_2 -]n. Ця речовина нагадує парафін. М.в. 142-534 тис. в.о. Тефлон перевершує навіть благородні метали по стійкості до кислот, лугів, він не розчинюється навіть у «царській горілці». Вироби із нього мають велику твердість, стійки до стирання. Із нього виготовляють підшипники, покриття для робочих органів сільськогосподарських машин (*John Deere)*. Розм'якшується при 250°С. Добрий ізолятор.

Поліакрилат, або акрилопласт (органічне скло, плексиглас)

[-CH2C(CH3)(COOCH3)-]n - дуже поширена прозора пластмаса, з якої виготовляють найрізноманітніші вироби - посуд, чорнильниці, ручки, скло для годинників, шибки для ілюмінаторів літаків тощо. Вона не б'ється і пропускає 73 % ультрафіолетового проміння, якого звичайне скло зовсім не пропускає. Недоліком є те, що ця пластмаса недостатньо тверда; на ній швидко утворюються подряпини. Органічне скло добре обробляти різальним інструментом, шліфувати і полірувати. Його можна фарбувати в різні кольори органічними барвниками. Плексиглас при нагріванні розм'якає, а в полум'ї загоряється.

Цікаво, що сформований у вигляді волокна, плексиглас – це «штучна вовна» (акрил, ПАН-волокно, прелан, нитрон, редон, орлон, крилор).

Фенолформальдегідні смоли. Бакеліт (карболіт) - [-C6H3(OH) - CH2-]n , поліоксібензілметіленглікольангідрід - продукт поліконденсації фенолу (карболової кислоти) з формальдегідом у присутності лужного каталізатора, резол, термореактопласт. Назва походить від прізвища його винахідника - Лео Бакеланд випустив першу партію ще в 1909-му. Коко Шанель та Енді Уорхол пропагували прикраси з бакеліту серед людей вищого світу. Колекція виробів з бакеліту Енді Уорхола у 1988-му на аукціоні «Сотбіс» була продана за мільйони доларів. Зараз стало модним переробляти старий бакеліт і робити з нього

нову прикрасу. Ювелірні виробники використовують предмети старовини з бакеліту (наприклад, радіо), які були дуже популярні в епоху розквіту цього матеріалу. Якщо купуються подібні вироби, то покупця попереджають, що це нова річ ручної роботи, зроблена із старовинного бакеліту. Бакелітові пластмаси (феноло-формальдегідні) поділяють на окремі підгрупи залежно від наповнювача, а саме:

· з бавовною - волокніт,

· з азбестом - фаоліт;

· із скловолокном - склотекстоліт;

· з папером - гетинакс;

· з тканиною - текстоліт;

· з деревним шпоном - лігнофоль, лігностон, баланіт, а також карболіт, неолейкорит з іншими наповнювачами.

Пластмаси на основі **фенолоформальдегідних смол** і зараз залишаються неперевершеним матеріалом. З них виготовляють:

- щаблі для ескалаторів в метро, ручки для інструментів;
- абразивні інструменти, гальмівні колодки для вагонів метрополітену;
- електротехнічні вироби - вилки, розетки, вимикачі, електролічильники, електропраски, корпуси електродвигунів, реле і магнітні пускачі, клемні коробки;
- корпуси різних апаратів - телефонів, радіоприймачів, фотоапаратів;
- деталі елементів електронної апаратури - радіоламп, електронно-променевих трубок, конденсаторів;
- деталі зброї і військової техніки;
- елементи кухонного приладдя: ручки для ножів, сковорідок, каструль і чайників, газових плит;
- фанеру і деревно-стружкові плити (сполучний матеріал);
- деталі меблів, і меблеву фурнітуру;
- шашки, шахи, доміно та інші елементи настільних ігор;
- сувеніри, канцтовари, біжутерію, годинники;
- клеї і лаки, - наприклад, клей БФ.

Бакелітовий лак (бакеліт у розведеному стані) - використовують для ізоляції обмоток електродвигунів.

Гетинакс - матеріал для виготовлення друкованих плат. **Текстоліт** - матеріал для виготовлення друкованих плат і конструкційний матеріал.

В процесі виробництва виділяються пари формальдегідів. *У робочих фабрик трапляються шкірні екземи, роздратування.*

Епоксидні смоли (поліепоксидні **смоли** — коректніша назва) — пластикові маси (композиції) епоксиду, полімеризація молекул яких відбувається при додаванні каталізатора (отверджувач), в результаті чого маса необоротно

твердне. *Епоксидні смоли* застосовуються як добрі клеї, для виготовлення плитки і т.ін.

2.7.Елементополімери

У залежності від складу ланцюгів неорганічні елементополімери діляться:

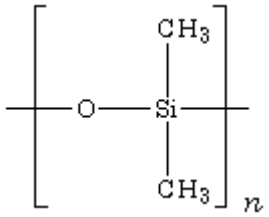
1. *Гомоланцюгові* – побудовані із атомів одного елементу
2. *Гетероланцюгові* – із різних атомів

Наприклад, кремній проявляє схильність до утворення гетероланцюгових полімерів із сітчастою структурою (кварц, силікатне скло).

Елементополімери відрізняються від органічних великою міцністю і твердістю.

Застосовуються як напівпровідники, у якості каталізатора, мінеральних волокон, для захисту металів від корозії і т.д.

Силікони (поліорганосилоксани) - кисневмісні високомолекулярні кремнійорганічні сполуки з хімічною формулою [R2SiO] n, де R = органічна група (метільна, етільнай або фенільна). До «силіконів» зараховують також поліорганосилоксани (наприклад силіконові мастила типу ПМС, гідрофобізатори типу ГКЖ або низькомолекулярні каучуки типу СКТН) і навіть кремнійорганічні мономери (силани).



- ***Полідиметилсилоксан*** - найпростіший представник силіконів.

Силікони можуть мати різні фізичні властивості: «силіконові рідини» - менш 3000 силоксанових ланок; «силіконові еластомери» - від 3000 до 10000 силоксанових ланок; «силіконові смоли» - більше 10000 силоксанових ланок і висока ступінь зшивання.

Силікони здатні збільшувати або зменшувати адгезію, надавати гідрофобність, працювати при екстремальних температурах та підвищеній вологості; діелектричні, біоінертні, хімічно інертні, еластичні, довговічні, екологічні. Так, наприклад, вироби з силікону зберігають свою працездатність від -100 °С до +300 °С.

З неорганічних полімерів вражають властивості *полімерів бору*: карбід бору - $(B_{12}C_3)n$; бориди - HfB_2, TaB_2; боразон (нітрид бору, ельбор, кубонит, кингсонгит, киборит) - BN - високоякісні абразивні матеріали, за деякими параметрами переважають алмаз (більша термостійкість (розкладаються за 2000-3250°С, алмаз же горить за 700...800°С) та більша стійкість до механічних навантажень (менш крихкі). Застосовуються в інструментальному виробництві.

До речі, алмаз не є найтвердішою речовиною. *Полімери вуглецю лонсдейліт та фулерит набагато твердіші за алмаз.* Однак малоймовірно їх практичне використання через складність отримання.

Лонсдейліт або алмаз гексагональний на 58% перевершує по твердості алмаз. Під тиском атоми в решітці лонсдейліта перебудовуються таким чином, що об'єм зразка залишається незмінним, а його твердість збільшується. **Найтвердіша речовина відома науці - полімерний *фуллерит***. Приблизно у два рази твердіше за алмаз. Кристалічні решітки графіту, алмазу та фулериту представлені на рис. 3.1.

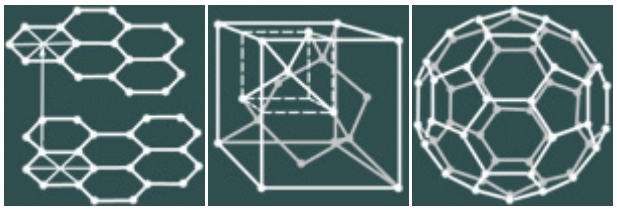


Рис. 3.1. Графіт алмаз фулерит

З елементополімерів слід ще згадати ***азбест*** - «гірський льон» ($3MgO•2SiO_2•2H_2O$) - гідросилікат магнію, який використовують для виготовлення шиферу. Азбест – небезпечний канцероген. З 2005 року застосування азбесту в Європейському союзі повністю заборонено. Всього в світі 60 країн повністю або частково заборонили використання азбесту.

Поліфосфорнітридхлорид - цей єдиний безвуглецевий каучук доволі термостійкий. Він руйнується лише за 350°С.

Окрему ланку у використанні полімерів становлять ***присадки до масел та палив***, які при дуже незначних концентраціях (0,001%) суттєво впливають на в’язкість, а отже і на температуру застигання (гелеутворення), граничну температуру фільтрування та інші експлуатаційні характеристики. При чому використовують полімери з відходів виробництва, наприклад, акрилового волокна. Ефективне згоряння палива з присадкою запобігає втраті потужності і сприяє високопродуктивній роботі двигуна (через зменшення нагару).

2.8.Екологічні проблеми застосування синтетичних полімерів

Хоча наше життя без полімерів і важко уявити, але більшість із них дуже стійкі до впливу навколишнього середовища (можуть зберігатися у ґрунті більше 200 років). У світі щорічно випускається 4 трильйони поліетиленових пакетів у рік. Вони вбивають 1млн. птахів, 100 тисяч морських ссавців, безмежно велику кількість риби. Тому тривають розробки різноманітних способів утилізації полімерів, наприклад, переробки поліетилену на бензин та гас. Але більшість винайдених способів енергетично та економічно не вигідні, до того ж пов’язані з викидом отруйних речовин. Більш перспективним вбачається використання (де це можливо) саморозкладних полімерів. Наприклад, ***полімолочна кислота*** **(**НОАК) **–** походить від молочної кислоти, безпечний для екології матеріал, виготовляють з кукурудзи та інших рослин (останнім часом з

бактерій E. Coli). Вироби з НОАК розлагаються у ґрунті протягом 60 діб. Може бути використана при компостуванні.

На зміну шкідливому для екології пластику можуть прийти їстівні посуд і упакування. Їстівні склянки ***Jelloware*** були створені у нью-йоркській дизайнерській студії «The way we see the world». Для створення своєї новинки вони вибрали рослинний замінник желатину — агар-агар. ***Агар-агар*** отримують з водоростей, його основний компонент — їстівні полісахариди. Студент Ісландської академії мистецтв Арі Йонссон розробив технологію створення пляшок з агар-агару. На відміну від звичайних пластикових пляшок і стаканчиків, склянки з агар-агару не шкодять ґрунту і не забруднюють його: вони швидко розкладаються і стають добривом для мікроорганізмів. Українці Віталій і Ольга Коваль — учасники програми зеленого підприємництва «ClimateLaunchpad» — створили одноразовий посуд з переробленої соломи та крохмалю. Такий посуд не тільки не забруднює природу, а й служить прекрасним добривом для рослин.

Питання для самоперевірки

1.Чим високомолекулярні сполуки відрізняються від низькомолекулярних?
2.Охарактеризуйте фізичні властивості полімерів
3.Чим обумовлена висока рентабельність полімерів?
4.Що є сировинною базою виробництва полімерів?
5.Опишіть структуру полімерів.
6.Як діляться полімери по відношенню до нагрівання?
7.Як діляться пластмаси за складом?
8.Як класифікуються матеріали на основі полімерів?
9.Опишіть склад і властивості природних полімерів.
10.Опишіть склад і властивості штучних полімерів.
11.Опишіть склад і властивості синтетичних високомолекулярних речовин.
12.Охарактеризуйте елементополімери.

Рекомендована література та інформаційні ресурси

Рекомендована література

1.Органічна хімія / Ю.Ю. Ластухін, С.А. Воронов. – Львів: Центр Європи, 2001. – 863 с.

2.Основи загальної хімії / В.С. Телегус ,О.І. Бодак, О.С. Заречнюк та ін. – Львів: Світ, 2000. – 424 с.

3.Загальна та неорганічна хімія / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовський та ін. – Київ: Педагогічна преса, 2000. – 783 с.

Іформаційні ресурси

1.Навчально-інформаційний портал ТДАТУ http://nip.tsatu.edu.ua

2.Наукова бібліотека ТДАТУ http://tsatu.edu.ua/biblioteka/

3.Сайт кафедри плодоовочівництва, виноградарства та біохімії http://www.tsatu.edu.ua/pvb/

ЛЕКЦІЯ 3. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛІВ

Мета лекції: Ознайомлення з фізичними та хімічними властивостями металів, способами їх одержання та застосування.

Матеріал лекції сприяє формуванню наступних компетентностей: і**нтегральна компетентність (**критичне осмислення основних теорій, методів та принципів хімії); з**агальна компетентність (**знання та розуміння походження, хімічних властивостей та способів отримання металів, їх значення у житті людини); **soft skills (**креативне й критичне мислення; етичність, чесність, терпіння, повага до навколишніх).

У процесі вивчення властивостей високомолекулярних сполук здобувач ступеня вищої освіти повинен отримати **знання** про:

- фізичні властивості металів;
- хімічні властивості металів;
- класифікацію металів;
- одержання та використання металів.

План лекції

3.1.Фізичні властивості металів
3.2.Одержання металів
3.3.Хімічні властивості металів
3.4.Значення металів для людини

3.1.Фізичні властивості металів

Більшість хімічних елементів є металічними. Ці елементи є в усіх групах періодичної системи. Перші три групи складаються тільки з металічних елементів, за винятком Гідрогену в першій групі та Бору в третій групі. У IV, V, VI групах металічні елементи в побічних підгрупах і унизу головних підгруп. Якщо в періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва провести умовну діагональ від Берилію до Астату, то в головних підгрупах зліва від діагоналі, у побічних підгрупах та у восьмій групі (виключаючи інертні гази) – металічні елементи. До металічних елементів належать також лантаноїди і актиноїди. **На зовнішньому електронному рівні атомів металічних елементів міститься 1–3 електрони, тому вони легко віддають ці електрони, та є відновниками.** *Чим менше електронів на зовнішньому рівні, тим відновні властивості виражені сильніше. Радіус атомів металічних елементів більший за радіус атомів неметалічних елементів.* У періодах найбільші радіуси мають атоми лужних металічних елементів.

Металічні елементи утворюють прості речовини – метали (від грец. *μέταλλον (métallon)* — шахта, кар'єр, добування з надр землі). За звичайних умов **це кристалічні речовини.** Між металічними елементами виникає металічний зв'язок.

*Чи можна метали розглядати як полімери з сітчастою структурою? Тут треба пригадати ази молекулярної теорії будови речовин: при хімічній взаємодії атомів утворюються молекули. Молекули бувають одноатомні (наприклад, молекули гелію He), двоатомні (азоту N_2, оксиду вуглецю CO), багатоатомні (води H_2O, бензолу C_6H_6) і полімерні (містять до сотень тисяч і більше атомів - молекули металів в компактному стані, білків, кварцу).

Металічний зв'язок – це зв'язок між позитивними йонами та відносно вільними електронами, що є спільними для всіх йонів. Суть його полягає в тому, що атоми металічних елементів віддають свої електрони, які переміщуються по всій масі шматка металу. Атоми елементів, що віддали електрони, перетворюються на позитивно заряджені йони. Ці йони притягують до себе електрони, які вільно рухаються. У кристалі металу спільні електрони зв'язують багато йонів.

Металічний зв'язок дуже міцний. Такий особливий тип зв'язку обумовлює певні фізичні та хімічні властивості металів.

У вузлах кристалічних ґраток металів знаходяться позитивно заряджені іони і нейтральні атоми, а між ними – вільно рухаються електрони. З цим рухом і зв'язана висока електро – і теплопровідність.

Існування одного металу в декількох кристалічних формах називається поліморфізмом, чи алотропією, а температура, при якій метал переходить з одного стану в інший — температурою поліморфного перетворення. Залізо, наприклад, має дві температури поліморфного перетворення: 910°C і 1400°C. Фізики називають металами речовини, які, крім особливого «металічного» блиску, добре проводять тепло і електричний струм і до того ж пластичні (їх можна обробляти молотом на ковадлі).
А хіміки відносять до металів, в першу чергу, ті речовини, які дуже легко перетворюються в катіони, втрачаючи електрони зовнішнього валентного рівня. Таким чином, **із 117 елементів 85 – метали**. **Але такий поділ досить умовний.** ***Наприклад, цинк, алюміній за фізичними властивостями метали, але вони утворюють сполуки (цинкати, алюмінати), в яких вони проявляють неметалічні властивості.***

До того ж, існує таке поняття у хімії як **напівметали (металоїди)** - хімічні елементи, розташовані в періодичній системі на кордоні між металами і неметалами. Для них характерна наявність ковалентної кристалічної решітки і металічної електропровідності (на відміну від напівпровідників напівметали мають електричну провідність при абсолютному нулі, і на відміну від металів з підвищенням температури їх провідність зростає).

Отже, **до класу «неметали» повністю відносяться тільки азот, кисень, фтор, сірка, хлор, бром і все інертні гази**.

Фізичні властивості металів. Металічний блиск. У компактному стані метали мають характерний металічний блиск, тому що метали відбивають від своєї поверхні світлові промені, а не пропускають їх як скло, і майже не вбирають, тому є непрозорими. Найкраще відбивають світло **індій та срібло**, тому їх використовують для виготовлення дзеркал. *Метали відбивають радіохвилі.* **Ковкість і пластичність.** Багато металів пластичні і добре куються. Оскільки йони в металічній ґратці один з одним безпосередньо не зв'язані, то окремі їхні шари можуть вільно переміщатися один відносно одного під дією зовнішніх сил. *Пластичність* – це здатність легко змінювати форму під дією зовнішніх сил і зберігати одержану форму після припинення цієї дії. Найбільш пластичним є золото. **Пластичність зменшується в ряду: Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe.** Чим більша кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні, тим міцніші зв'язки між окремими шарами йонів, тим пластичність буде нижча. **Найпластичнішим металом є золото.** Із нього можна виготовляти листи, товщиною 0,003 мм, витягувати проволоку тонше волосся. З 1г золота можна витягнути проволоку довжиною у 3 км. Деякі метали зовсім не виявляють пластичності, вони **дуже крихкі** — це бісмут**, манган і особливо стибій** (сурьма). При ударі вони розпадаються на шматочки. **Електрична провідність і теплопровідність.** Метали – добрі провідники електрики і теплоти. Це зумовлено наявністю в металічних ґратках вільних електронів, які в електричному полі набувають спрямованого руху. Найбільшу електропровідність має срібло. **Електропровідність і теплопровідність металів зменшується в ряду: Ag, Cu, Au, Al, Mg, Zn, Fe, Pb, Hg.** Оскільки срібло дороге, в електротехніці використовують мідь і алюміній. Під час нагрівання металів їх електропровідність зменшується, а при охолодженні – зростає; біля абсолютного нуля вона прямує до нескінченності – явище надпровідності. **Густина.** За густиною метали поділяють на ***легкі – густина яких < 5г/см^3 і важкі – густина яких > 5г/см^3.*** До легких металів відносяться: **Li, Na, K, Mg, Ca, Cs, Al, Ba.** До важких металів відносяться: **Zn, Cu, Fe, Sn, Pb, Ag, Au, Os. Найбільш легкий** – **Li**, густиною < 0,53 г/см^3. **Найбільш важкий** – **Os** густиною > 22,5 г/см^3. **Твердість:** за твердістю метали поділяють на *тверді* (**найтвердіші хром і вольфрам – ріжуть скло**), і *м'які* (**найм'якішими є натрій, калій, індій, цезій, рубідій**). Вони легко ріжуться ножем. **За температурами плавлення** розрізняють ***тугоплавкі і легкоплавкі. Легкоплавкі*:** До легкоплавких металів належать метали з *Тпл <500 ° С*. ***Cs***– Тпл =29°С; ***Ga***– Тпл =30°С, ***K***- Тпл =64°С, ***Na***- Тпл =98°С, ***Sn***- Тпл =232°С, ***Pb***- Тпл =327°С, ***Zn***- Тпл =419°С, ***Cd***- Тпл =321°С. **Найнижчу температуру плавлення має ртуть (Hg) – Тпл =- 39°С.** ***Тугоплавкі: ніобій, молібден, тантал, вольфрам і реній*** мають температуру плавлення *вище 2000°С*; титан, ванадій, хром, цирконій, гафній, рутеній і осмій мають температуру плавлення *вище 1850°С*. **Найбільш тугоплавкий – W – 3380°С** (за іншими джерелами 3422°С). **Колір:** майже всі метали (за винятком золота та міді) мають білий або сірий колір з різними відтінками. У подрібненому (порошкоподібному) стані більшість металів набувають чорного або темно-сірого кольору. **Магнітні**

властивості. ***До феромагнітних металів відносять залізо, кобальт, нікель*** і їх сплави. Вони володіють високою магнітною проникністю і добре ***притягуються до магнітів*** і електромагнітів.

До парамагнітних металів відносять алюміній, олово, хром, марганець, платину, вольфрам, розчини солей заліза і ін. Відносна магнітна проникність у них дещо більше одиниці: парамагнітні матеріали ***притягуються до магнітів*** і електромагнітам у тисячі разів ***слабкіше***, ніж феромагнітні матеріали. ***Діамагнітні метали до магнітів не притягуються, а, навпаки, відштовхуються. До них відносять мідь, срібло, золото, свинець, цинк.*** Відносна магнітна проникність у них трохи менше одиниці.

Промислова класифікація металів: Чорні - залізо, манган, хром.

Кольорові – решта, поділяють на: малі – кобальт, кадмій, молібден, вольфрам, стибій, ртуть, вісмут; благородні – золото, срібло, метали платинової групи (платина, паладій та інші); рідкісні: розсіяні – галій, індій, талій, германій, реній; рідкісноземельні – скандій, ітрій, лантан та лантаноїди; радіоактивні – радій, полоній, актиній та актиноїди.

3.2.Одержання металів

Лише благородні метали зустрічаються у вільному стані. Мінерали і гірські породи, придатні для добування з них металів заводським способом, називаються рудами. Найважливішими рудами є оксиди (Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, MnO_2 тощо); сульфіди (ZnS, PbS, Cu_2S, HgS і ін.), солі (NaCl, KCl, $MgCl_2$ $CaCO_3$). Малоактивні метали зустрічаються переважно у вигляді оксидів і сульфідів, а активні (лужні і лужноземельні) — винятково у вигляді солей. Найбільш розповсюджені оксиди металів: Fe_2O_3 – гематит, Fe_3O_4 – магнітний залізняк, Cu_2O – куприт, Al_2O_3 – корунд, SnO_2 – каситерит.

Добуванням металів з руд займається металургія. Метали добувають з їхніх сполук на металургійних заводах. **Металургія** – наука про промислові способи добування металів з природної сировини. Залежно від способів добування металів ***розрізняють такі види металургії: піро-, гідро-, електрометалургія та металотермія.***

Пірометалургія посідає провідне місце в металургії. Цим способом добувають метали з руд за допомогою реакцій відновлення, які проводять при високих температурах. Як відновники застосовують вугілля, водень, карбон(II) оксид, активні метали:

а) сульфідні руди спочатку випалюють:

$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$,

а потім добутий основний оксид відновлюють вугіллям (коксом):

$ZnO + C \rightarrow Zn + CO$.

б) оксидні руди найчастіше відновлюють коксом або карбон(II) оксидом, рідше воднем:

$2ZnO + C \rightarrow 2Zn + CO_2$

$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$

$MoO_3 + 3H_2 \rightarrow Mo + 3H_2O$

Відновлення металів з їх сполук іншими металами, хімічно більш активними, називають ***металотермією***, ***або неметалами (силікотермія)***: $3MnO_2 + 4Al \xrightarrow{t^0} 3Mn + 2Al_2O_3$ (алюмотермія) $2MgO + Si \rightarrow 2Mg + SiO_2$.

Гідрометалургія охоплює способи добування металів з розчинів їх солей. При цьому метал, що входить до складу руди, спочатку переводять у розчин за допомогою відповідних реагентів, а потім добувають його з цього розчину. Так, наприклад, під час обробки мідної руди розбавленою сульфатною кислотою, наявний у руді CuO переходить у розчин у вигляді сульфату. Мідь із солі добувають електролізом або відновленням за допомогою порошку заліза.

Електрометалургія охоплює способи добування металів за допомогою електролізу. Електролізом добувають чисті метали. *Найактивніші метали (наприклад, Na, K, Ca, Mg) добувають електролізом розплавів солей. Менш активні метали – електролізом розчинів солей.*

За допомогою зонної плавки отримують дуже чисті метали і напівпровідники.

Сублімація. Цим методом одержують ще більш чисті метали. Їх спочатку перетворюють у газоподібний стан, а потім шляхом охолодження кристалізують.

3.3.Хімічні властивості металів

У хімічному відношенні метали характеризуються здатністю віддавати електрони і перетворюватися у позитивно заряджені іони. Тому вони завжди виступають як відновники.

$$Me^0 - ne^- \rightarrow \qquad Me^+ \quad \text{(відновник)}$$

Окислювачами можуть бути тільки іони металів.

$$Ca^{+2} + 2e^- \rightarrow Ca^0 \qquad \text{(окисник)}$$

Відновні властивості металів у періодичній системі збільшуються по групах зверху вниз, а по періодам справа – наліво.

Здатність віддавати електрони у металів неоднакова. Чим легше метал віддає електрони, тим активніше і більш енергійно він взаємодіє з неметалами та іонами інших металів.

Метали можна розташувати в ряд, який починається з хімічно активних і закінчується найменш активними благородними металами (***ряд активності*** або ***ряд напруг):***

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Be, Mn, Zn, Cr, Ga, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, **H**, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

У ряду напруг стоїть також водень, який віддає електрони і утворює позитивно заряджений іон, тобто поводить себе як метал. Так виглядає, за новітніми уявленнями, ряд напруг для найважливіших металів і водню. За місцем металу в електрохімічному ряді напруг можна пояснити, чи є метал у природі вільним (у самородному стані), чи у вигляді хімічних сполук. Метали, що стоять в електрохімічному ряду напруг до водню, знаходяться в земній корі практично тільки в хімічних сполуках. Срібло, мідь, олово можуть існувати в природі як у самородному стані, так і у вигляді сполук. У самородному стані перебувають найменш активні метали – золото і платина.

З ряду напруги можна зробити три основних висновки, щодо хімічної активності металів:

1. Чим лівіше у ряду напруг розташовується метал, тим він більш активний і кращий відновник.

2. Більш активний метал витісняє із солей менш активний ($CuSO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + Cu$**).**

3. Метали, які знаходяться в ряду активності до водню, витісняють його із розбавлених кислот.

Метали, які знаходяться після водню можуть реагувати з кислотами, але не витіснятимуть його.

Концентрована сірчана кислота (H_2SO_4) взаємодіє майже із усіма металами незалежно від їх розташування у ряді напруги, але водень при цьому не виділяється. Продукт, до якого відновлюється кислота, залежить від активності металу. Наприклад, при взаємодії з міддю – відновлюється до диоксиду сірки (IV) SO_2, з цинком – до вільної сірки, з кальцієм – до сірководню (*чим активніший метал, тим краще відновиться сірка*).

Специфічно взаємодіє з металами *азотна кислота* (HNO_3). Навіть її розведені водні розчини окислюють метали без виділення водню. *Продукт відновлення нітрат-іона залежить і від концентрації азотної кислоти і від активності металу*, що з нею взаємодіє.

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$
$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$
$$4Mg + 10HNO_3 \rightarrow 4Mg(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$$
$$4Zn + 10HNO_3 \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

Золото і платина розчиняються у царській горілці (суміш концентрованих нітратної і хлоридної кислот у відношенні 1: 3 відповідно):

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O;$$
$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl = 3\ PtCl_4 + 4NO + 8H_2O.$$

Дія царської горілки полягає в тому, що нітратна кислота окиснює хлоридну кислоту. Вільний Хлор що виділяється при цьому, сполучається з металами з утворенням хлоридів.

Метали за хімічними властивостям відносять до 3–х груп:

1.Лужні і лужноземельні (1 і 2 групи, головні підгрупи) – *найбільш активні:*

- ***реагують з водою*** з утворенням гідроксиду і виділенням водню:

$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$

$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$

2.Амфотерні - *реагують з лугами:*

$Zn + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2\uparrow$(цинкат натрію+водень)

$2Al + 2NaOH + 2H_2O = 2NaAlO_2 + 3H_2\uparrow$(алюмінат натрію+водень)

3.Типові метали - *реагують з водою при нагріванні.* Наприклад, залізо - в парі води при червоному розжарюванні. У цих випадках утворюються оксиди металів і водень:

$Zn + H_2O = ZnO + H_2$

- метали, які знаходяться у ряду активності до водню реагують з кислотами, витісняючи водень:

$Mg + HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow$

- метали, які знаходяться після водню реагують з кислотою, але водень не виділяється:

$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

- ***реагують з іншими металами***, при високій температурі, з утворенням однорідних ***сплавів***:

Cu+Ni; Ag+Au; Au+Pt;

- ***взаємодіють з неметалами з утворенням солей*** (крім золота і платини):

$2 Ag + S = Ag_2S$ (аргентум сульфід)

-з киснем більшість металів утворюють оксиди:

$2Cu + O_2 \xrightarrow{\text{окиснення}} 2CuO$

3.4.Значення металів для людини

Чорні метали — залізо, манган, хром використовуються як основні метали у чорній металургії, а їх сплави у всіх галузях машинобудування. **Дорогоцінні метали**: золото, срібло, платина використовуються переважно в ювелірній промисловості. **Важкі метали**: мідь, цинк, олово, свинець застосовуються в машинобудуванні, енергетиці. **Рідкісні важкі метали**: нікель, кадмій, вольфрам., молібден, кобальт, ванадій, вісмут використовуються у сплавах з чорними металами як легуючі елементи. **Легкі метали**: алюміній, титан використовуються в авіації, космічній галузі. **Лужні метали**: калій, натрій. літій використовуються переважно у сполуках у вигляді солей та електролітів. **Лужноземельні метали**: кальцій, барій,

стронцій застосовуються в хімічній промисловості. У техніці найбільшого застосування набули залізо, алюміній, мідь, свинець, цинк, олово, нікель. Вони ще мають назву «**технічні метали**».

Метали використовуються як добрі провідники електрики (мідь, алюміній), так і в якості матеріалів з підвищеним опором, котрі працюють при високих температурах: для резисторів, реостатів і електронагрівальних елементів (ніхром та ін.).

Питання для самоперевірки

1.Що таке метали?
2.Який тип зв´язку характерний для металів?
3.Опишіть будову атомів металів.
4.Опишіть будову кристалічної гратки металів.
5.Що таке алотропія?
6.Охарактеризуйте фізичні властивості металів
7.Що таке легкі та важкі метали?
8.Як розподіляються метали за пластичністю?
9.Як розподіляються метали за електро- і теплопровідністю?
10.Охарактеризуйте твердість металів.
11.Як діляться метали за температурою плавлення?
12.Які іще існують класифікації металів?
13.Опишіть, у якому вигляді знаходяться метали у природі.
14.Як одержують метали?
15.Яка основна хімічна властивість металів?
16.Які висновки можна зробити з ряду напруги металів?
17.Що є продуктом реакції між металами?
18.На які три групи ділять метали за їхніми хімічними властивостями?
19.Що характерно для лужних металів, наведіть приклади.
20.Що характерно для амфотерних металів?
21.Охарактеризуйте хімічні властивості типових металів.
22.Як реагують метали з кислотами?
13.Як реагують метали з неметалами?
24.Що таке напівметали?
25.Охарактеризуйте магнітні властивості металів.
26.Опишіть значення металів для людини.

Рекомендована література та інформаційні ресурси

Рекомендована література

1.Хімія [Текст] : [підручник] / В. П. Басов, В. М. Радионов, О. Г. Юрченко. - 3-тє вид., випр. - Київ :Каравела, 2003. - 280 с.

2. Загальна та неорганічна хімія : підручник : рекомендовано МОН України / Н. В. Романова. - Київ : Ірпінь : Перун, [2007]. - 480 с.

3.Загальна хімія / О.І. Буря, М.Ф. Повхан, О.П. Чигвінцева та ін. – Дніпро.: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

Іформаційні ресурси

1.Навчально-інформаційний портал ТДАТУ http://nip.tsatu.edu.ua

2.Наукова бібліотека ТДАТУ http://tsatu.edu.ua/biblioteka/

3.Сайт кафедри плодоовочівництва, виноградарства та біохімії http://www.tsatu.edu.ua/pvb/

ЛЕКЦІЯ 4. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Мета лекції: Ознайомлення з основними положеннями електрохімії, визначенням та вимірюванням електродних потенціалів, принципом дії та характеристикою основних типів гальванічних елементів.

Матеріал лекції сприяє формуванню наступних компетентностей: і**нтегральна компетентність (**критичне осмислення основних теорій, методів та принципів хімії); з**агальна компетентність (**знання та розуміння основних положень електрохімії, принципу дії гальванічного елементу, типів і характеристик хімічних джерел струму); **soft skills (**креативне й критичне мислення; етичність, чесність, терпіння, повага до навколишніх).

У процесі вивчення властивостей високомолекулярних сполук здобувач ступеня вищої освіти повинен отримати **знання** про:

- основні положення електрохімії;
- електродні потенціали;
- принцип дії гальванічного елементу;
- типи і характеристики первинних хімічних джерел струму.

План лекції

4.1.Основні положення електрохімії
4.2.Поняття про електродні потенціали. Виникнення стрибка потенціалу
4.3.Визначення і вимірювання електродних потенціалів
4.4.Принцип дії гальванічного елементу
4.5.Типи і характеристики основних первинних хімічних джерел струму

4.1.Основні положення електрохімії

Початок електрохімії – досліди 1771 р. Луїджі Гальвані з м’язами жаби: за накладання двох різних металів, що з’єднані провідником, м’язи скорочуються. Гальвані передбачав, що у м’язах виробляється електричний струм (тваринна електрика). Алесандро Вольта був проти теорії Гальвані, Вольта вважав, що м’язи є лише провідниками електричного струму, але не є

джерелом струму. Тоді Гальвані демонструє дослід, як м'язи скорочуються за накладання одного металу та без металу – при з'єднанні стегнового нерву з м'язом. Хто ж з них був правий? Виявляється, обидва – м'язи є як джерелом, так і провідником електричного струму.

Хімічні процеси, що супроводжуються виникненням електричного струму або самі викликаються ним називаються електрохімічними.

Розділ хімії, що вивчає ці процеси називається ***електрохімією.***

Основи електрохімії були закладені так:

Александро Вольта: (1792) відкрив різницю потенціалів і записав відомий ряд Вольта в такому порядку: цинк, олово, свинець, залізо, мідь, золото;

(1799) знайшов перше хімічне джерело струму – батарею гальванічних елементів, що складались з цинкових пластинок, розділених сукняними прокладками, просоченими сірчаною кислотою.

Хемфі Деві : (1806-1807рр) сконструював потужну батарею, яка дозволила йому провести електроліз води до кисню та водню; одержати з розплавів солей натрій, калій, кальцій, стронцій, барій, магній, хлор.

1832 р. М.Фарадей: відкрив кількісні закони електрохімії.

1888 р. Вольтер Нернст: сформулював уявлення про природу виникнення електродних потенціалів.

Паралельно йшов розвиток електрохімічних технологій (добування лужних та лужноземельних металів, лугів, алюмінію, хлору; виробництво приладів – гальванічні елементи, акумулятори). Які ж процеси і ефекти є основою цих дивовижних технологій і приладів?

Електрохімічні реакції мають такі особливості:

1. Вони відносяться до окисно-відновних.

2. Протікають на межі електрод-електроліт.

3. Спостерігається перетворення хімічної енергії в електричну.

4.2.Поняття про електродні потенціали. Виникнення стрибка потенціалу

А тепер дайте відповідь на 2 запитання:

1. Чи зарядиться метал, опущений в склянку з водою?

2. Чи зарядиться метал, поміщений у вакуум?

І в першому і в другому випадку зарядиться. Розберемо докладніше.

Кристалічна решітка складається із іонів металу і електронів, які вільно переміщуються в ньому.

Так, як абсолютно нерозчинних речовин нема, то і метали будуть розчинятися, посилаючи іони у воду. Вода від цих іонів метала зарядиться позитивно +, а електрони, які залишилися на поверхні металу, зарядять його негативно.

Таким чином, ***будь – який метал опущений у воду, зарядиться негативно.***

У вакуумі електрони, які вільно переміщаються по металу почнуть виходити у вакуум, заряджаючи його негативно, а іони метала, які залишилися - зарядять метал позитивно.

Таким чином, ***будь який метал у вакуумі зарядиться позитивно.***

Електрод – металева пластинка, занурена у воду або розчин електроліту.

Між поверхнею цієї пластини та рідинним середовищем виникає різниця потенціалів, яку називають електродним потенціалом.

Електродний потенціал – це різниця потенціалів між електродом і електролітом.

Кількість іонів, які переходять у розчин з металу залежить від їх концентрації в ньому. Розглянемо можливі випадки.

1. У стакан з водою опускаємо цинкову пластинку. Цинк почне розчинятися, посилаючи свої іони у воду. Вода від цих іонів зарядиться позитивно, а залишок електронів зарядить пластину негативно.

2. У стакан з розчином $ZnSO_4$ опускаємо цинкову пластинку, концентрація іонів цинку (Zn^{2+}) у розчині така, яку цинкова пластина дає при розчиненні (5 іонів/л). Цинк почне розчинятися; іони з металу виходять у розчин і в ту саму мить іони з розчину осідають на пластину; наступає динамічна рівновага між іонами Zn^{2+} (одні з пластини переходять у розчин, інші – із розчину осідають на метал);утворюється подвійний електродний шар але різність потенціалів дорівнює 0, тобто пластинка не заряджується.

3. Як зарядиться цинкова пластинка у насиченому розчині $ZnSO_4$, де концентрація Zn^{2+} дуже велика? У початковий момент швидкість осідання іонів металу на поверхні електрода переважатиме швидкість їх переходу в розчин. Поверхня електрода набуватиме позитивного заряду. Кислотний залишок (SO_4^-) зарядить розчин негативно (-).

Виявляється, змінюючи концентрацію розчину можна зарядити метал по різному: -, 0, +.

Розбавляючи розчин водою (3 стакан), можна змінити полярність металу + ,через 0, на -.

Добавляючи насичений розчин солі у **1** стакан, також змінимо полярність – , через 0, на +.

Отже полярність металу залежить від концентрації розчину.

Електродний потенціал (абсолютний) виміряти неможливо по 2 причинам:

1. Від вольтметра один провідник можна підключити до електроду, а другий до розчину – ніяк, крім того він становиться електродом.

2. Ці два провідники мають опір, а тому показник вольтметру буде не вірний.

4.3.Визначення і вимірювання електродних потенціалів

Так як виміряти абсолютне значення електродного потенціалу неможливо, його визначають по формулі Нернста.

$$E_0 = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg C_i \,, \qquad (5.1)$$

E_o - електродний потенціал, В,
E^0 – стандартний електродний потенціал, В,
n – валентність металу,
C_i – концентрація розчину, г-іон/л.

Вимірюють електродний потенціал відносно водневого електрода.

Водневий електрод представляє собою платинову пластинку, що вкрита рихлою (губчастою) платиною. Ця пластинка опущена у 2 н розчин H_2SO_4, з активністю іонів водню $[H^+] = 1$ г*іон/л. Крізь розчин H_2SO_4 пропускають водень під тиском в 1 ат.

Платинова пластинка, поглинаючи водень, веде себе так нібито вона зроблена із водню. Різність потенціалів між «водневою» пластинкою і H_2SO_4 умовно приймають за 0.

По відношеню до водневого електроду вимірюють електродні потенціали металів. Для цього їх занурюють в розчини своїх солей з концентрацією іонів металу 1 г · іон /л і з'єднують з водневим електродом.

Різність потенціалів між металом опущеним у розчин своєї солі з концентрацією іонів металу 1 г*іон/л і водневим електродом називається стандартним (нормальним) електродним потенціалом.

Таким чином були виміряні електродні потенціали усіх металів, які створили ряд напруг металів. Цей ряд представляє кількісну характеристику хімічних властивостей металів. У гальванічних елементах анодом слугує більш активний метал, тобто стандартний електродний потенціал якого має меншу алгебраїчну величину, а катодом - навпаки.

4.4.Принцип дії гальванічного елементу

Гальванічними елементами називаються такі елементи, у яких енергія окисно-відновних реакцій перетворюється в електричну.

Щоб з'ясувати, яким чином у гальванічних елементах хімічна енергія перетворюється у електричну, необхідно знати, які процеси протікають на окремих електродах.

Розглянемо роботу мідно – цинкового гальванічного елементу.

У реакції, де цинкова пластина реагує з $CuSO_4$ електрони від цинку переходять до іонів міді.

$Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{+2}$
$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$

Цей перехід відбувається на дуже малій відстані (частки мілімікрон). При цьому хімічна енергія перетворюється в теплову.

Коли цю реакцію провести так, щоб окисно-відновні процеси протікали окремо, тобто в різних напівелементах, з'єднаних напівпроникною перегородкою, а електроди - провідником, тоді виникає електричний струм.

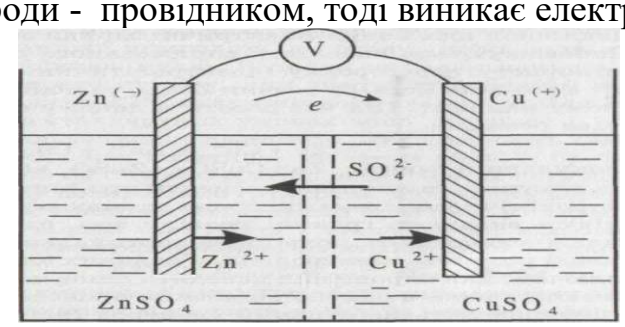


Схема мідно – цинкового гальванічного елемента.

У цинковому напівелементі цинкова пластинка занурена у розчин своєї солі з малою концентрацією іонів цинку. Цинк почне розчинятися, посилаючи свої іони у розчин. Розчин від цих іонів буде заряджатися позитивно, а залишок електронів зарядить пластину негативно. Цей процес швидко припиняється, бо позитивно заряджений розчин не буде пускати іони Zn^{+2} із металу, тобто буде їх відштовхувати на пластинку. Між ними встановлюється хімічна рівновага. Тобто, скільки іонів буде виходить із пластинки, стільки їх буде із розчину й осідати.

$$Zn^0 - 2\,e^- \leftrightarrow Zn^{+2}$$

У мідному напівелементі, мідна пластина опущена у розчин своєї солі, де концентрація іонів міді Cu^{2+} дуже велика. При цьому йде пригнічення розчинення пластинки і іони міді із розчину почнуть осідати на пластинку, заряджуючи її позитивно (+), а кислотний залишок SO_4^{-2} зарядить розчин негативно (-). Цей процес швидко припиняється тому, що пластинка зарядившись позитивно почне відштовхувати іони міді Cu^{2+}. Між ними встановиться рівновага.

$$Cu^{+2} + 2\,e^- \leftrightarrow Cu^o$$

Щоб елемент запрацював треба замкнути внутрішній і зовнішній ланцюги. Внутрішній ланцюг замикається безпосередньо іонами, які проникають крізь напівпроникну перегородку (Zn^{+2}, SO_4^{-2}). Зовнішній ланцюг замикається металічним провідником. Електрони там, де їх більшість (на цинковій пластині) по провіднику перейдуть туди, де їх не вистачає (на мідну пластинку).

Іони міді, які осідають на мідній пластині приймаючи ці електрони перетворюються у чисту мідь:

$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$.

Таким чином у гальванічному елементі проходять ті самі реакції, що і у пробірці, але у пробірці енергія хімічної реакції перетворюється у теплову, а у гальванічному елементі – у електричну. Це відбувається тому, що забезпечили рух електронів і катіонів.

Загальний процес, який відбувається в гальванічному елементі:

$Zn^o - 2e^- \rightarrow Zn^{+2}$

$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^o$

Як бачимо, електрони від цинкової пластини переходять до мідної.

Такий направлений рух електронів називається електричним струмом.

Умовний запис гальванічного елемента: **(–) Zn / $ZnSO_4$ // $CuSO_4$ / Cu (+)**

Електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного елементу визначають так: від електродного потенціалу окисника віднімають електродний потенціал відновника:

$E = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0$

ЕРС гальванічного елемента не залежить від розмірів електродів і кількості електроліту, а залежить від активності металу і концентрації електроліту.

4.5.Типи і характеристики основних первинних хімічних джерел струму

Концентраційні елементи

У концентраційних елементах електроди та розчини однакові, але розчини у напівелементах мають різні концентрації. Там де концентрація мала – електрод буде заряджатися негативно (-) , а де велика - позитивно (+) .

Окисно – відновні елементи

У окисно-відновних елементах електродами найчастіше є малоактивний метал Pt, Au або графітові стержні. Розчини у напівелементах однакової концентрації, але різної хімічної природи, наприклад $SnCl_2$ і $FeCl_3$.

$SnCl_2 + 2FeCl_3 \rightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$

$Sn^{+2} + 2Fe^{+3} \rightarrow Sn^{+4} + 2Fe^{+2}$

донор акц.

$- Sn^{+2} / Sn^{+4} // Fe^{+3} / Fe^{+2} +$

+0,15 +0,77

окислення відновлення

Найбільшу спорідненість до електрону проявляє більш активний метал Fe^{+3}, він і буде притягувати електрони від Sn^{+2}.

$Sn^{+2} - 2\bar{e} \rightarrow Sn^{+4}$ окислення

$2Fe^{+3} + 2\bar{e} \rightarrow 2Fe^{+2}$ відновлення

У результаті утворюються потік електронів від олова до заліза, а між електродами - електродний потенціал, який *називається окисно-відновним, або* ***редоксі-потенціалом***.

Електрод-окислювач це електрод, який приймає електрони із зовнішнього ланцюгу (акцептор) і є позитивним полюсом гальванічного елемента $(Fe)^{+}$.

Електрод - відновлювач це електрод, який віддає електрони у зовнішній ланцюг (донор) і являється негативним полюсом гальванічного елемента $(Sn)^{-}$.

ЕРС такого елемента буде: $E = + 0,77 - (+ 0,15) = 0,62$ V

У гальванічних елементах по мірі його роботи ЕРС буде зменшуватися. Це явище називається ***гальванічною поляризацією.*** Найчастіше поляризація спостерігається у позитивного електроду, де можуть розряджатися іони H^{+}, утворюючи при цьому водневу подушку.

У меншій мірі підлягає поляризації негативний електрод, але концентрація іонів металу у розчині зростає, перехід нових іонів зменшується.

Усунення поляризації називається ***деполяризацією***, а речовини які використовуються для цього називають ***деполяризаторами***: O_2, MnO_2, Ag_2O, HgO…

Ємність гальванічного елемента залежить від розмірів електродів і кількості електроліту і визначається:

$$Q = I * t, \text{ де}$$

I – струм розрядки, А,

t - час розрядки, години.

До найбільш розповсюджених відносяться марганцево-цинкові і літієві первинні джерела струму. Інші джерела струму виробляються в значно менших масштабах. Коротенько опишемо основні первинні хімічні джерела струму і їх характеристики.

Марганцево-цинкові джерела струму **з сольовим електролітом**. Анодом служить цинк, що є корпусом джерела струму, активною речовиною катода - діоксид марганцю, електролітом - хлорид амонію, хлорид цинку або хлорид амонію з хлоридом цинку. Електроліт знаходиться або в загущених стані, або в порах мікропористого сепаратора. Для зниження швидкості або запобігання корозії в цинк і в електроліт додають інгібітори корозії. До переваг цих батарейок відносяться невисока вартість і велика кількість випущених

типорозмірів, до недоліків - падаюча розрядна крива, відносно невисока питома енергія, значне погіршення характеристик при підвищених навантаженнях і низьких температурах.

Марганцево-цинкові джерела струму **з лужним електролітом**. Анодом служить порошкоподібний цинк, а катодом - діоксид марганцю. Електролітом є гелеобразний розчин КОН або КОН в матриці. До складу анода і електроліту включають інгібітори корозії. У порівнянні з марганцево-цинковим джерелом струму з сольовим електролітом батарейки з лужним електролітом мають більш високі ємність і питому енергію, особливо при підвищених навантаженнях і низькій температурі, але вони дорожчі.

Ртутно-цинкові джерела струму. Анодом є порошкоподібний цинк, катодом - оксид ртуті, електролітом - розчин КОН. Характеризується горизонтальною розрядною кривою, високою питомою енергією, низьким саморозрядом. До недоліків відносяться погані характеристики при знижених температурах, висока вартість і, найголовніше, висока токсичність ртуті. Застосовувалися в медичних пристроях, точних приладах і інших пристроях. В останні роки через токсичність ртуті в деяких країнах випуск припинено, в інших країнах істотно скорочений.

Ртутно-кадмієві джерела струму. Анодом служить порошкоподібний кадмій, катодом - оксид ртуті, електролітом - розчин КОН. Робочі температури навколишнього середовища від -55 до 80 ° С. Вони мають горизонтальну розрядну криву, дуже низький саморозряд, що забезпечує збереження заряду до 10 років. Навіть при температурі 60 ° С саморозряд не перевищує 1% на місяць. До недоліків відносяться токсичність і висока ціна компонентів. Виготовляються в обмежених масштабах в дисковій, циліндричній і призматичній формах. Застосовуються в пристроях контролю буріння нафтових і газових свердловин, телеметрії двигунів внутрішнього згоряння, сигнальних пристроях тривоги, рятувальному обладнанні, пристроях моніторингу у віддалених районах і т.д. Через токсичності виробництво цих джерел струму скорочується.

Срібно-цинкові первинні джерела струму. Як анод застосовується порошкоподібний цинк, катод - оксиди срібла, електроліт - розчин КОН або NaOH (загущені або матричні). Мають гладку розрядну криву, високу питому енергію, низький саморозряд, можуть працювати при великих токах, проте коштовні. Виробляються у дискової формі ємністю до 200 мА•год. Застосовуються у годинниках, фотоапаратах, слухових апаратах та інших пристроях.

Мідно-цинкові джерела струму. Виробництво цих хімічних джерел струму почалося ще в 1889 р. У даний час вони випускаються в невеликих масштабах у вигляді елементів ємністю від 250 до 1000 А•год. Гладкі цинкові пластини і пластини з суміші оксиду міді, міді і сполучника поміщають в скляний або металевий посуд з 20% розчином NaOH. Елементи мають напругу 0,6-0,7 В і питому енергію 25-30 Вт•год/кг. До їх достоїнств відноситься сталість розрядної напруги, дуже малий саморозряд, безвідмовність в роботі і невисока ціна. Застосовувалися в системах сигналізації і зв'язку на залізницях.

Повітряно-цинкові первинні джерела струму. Активною речовиною катода служить кисень повітря, тому катод є невитратним, він містить каталізатор відновлення кисню (активоване вугілля або діоксид марганцю). В якості електроліту застосовується розчин КОН. До переваг відносять дуже високу питому енергію і відносно невисоку ціну, до недоліків - вплив навколишнього середовища (вологості повітря і діоксиду вуглецю) на характеристики джерела струму. Виробляються два різновиди: призматичні з високою ємністю (до 1000 А•год) і дискові з малою ємністю. Використовуються для живлення засобів зв'язку, в слухових апаратах, медичних та інших пристроях.

Літієві первинні джерела струму **з твердими катодами і апротонним електролітом**. Відновлювачем є літій, окислювачами - оксиди, сульфіди металів або фторокарбон. Електролітами служать розчини солей літію ($LiClO_4$, $LiBF_4$ або LiBr) в апротонних розчинниках: пропіленкарбонат (ПК), діоксолан (ДОТ), γ-бутіролактон (БЛ), тетрагідрофуран (ТГФ), діметоксіетан (ДМЕ) та ін. Залежно від типу використовуваного окислювача джерело струму має розрядне напруга близько 1,5 В (CuO, CuS, FeS, Bi_2O_3 або FeS_2) або 2,5-3,2В (MnO_2, (CF)n, $Ag_2V_4O_{11}$, Ag_2CrO_4, $Cu_4O(PO_4)2$ і ін.) . Літієві первинні джерела струму мають більш високу ємність і питому енергію, більш широкий інтервал робочих температур, кращу працездатність при знижених температурах і меншу швидкість саморозряду в порівнянні з цими ж параметрами марганцево-цинкових джерел струму. Однак вони дорожче марганцево-цинкових елементів. Літієві джерела струму з напругою 1,5 В замінюють марганцево-цинкові батарейки однакового типорозміру, джерела струму з напругою 2,5-3,2В замінюють батареї марганцево-цинкових елементів. Вони використовуються в медичній, побутової, промислової і військової електроніці.

Літієві джерела струму **з рідким або розчиненим окислювачем**. У цих джерелах струму використовуються діоксид сірки (SO_2), що розчиняється в органічному розчиннику, рідкі тіонілхлорид ($SOCl_2$) і сульфурілхлорід (SO_2Cl_2). Катоди нерозчинні і виготовляються з вуглецевих матеріалів, нанесених на алюмінієву (для SO_2), нікелеву основу або нержавіючу сталь. Електролітом в елементі системи літій - діоксид сірки є LiBr, розчинений в ацетонітрилі, в елементах з тіонілхлоридом і сульфурілхлорідом - $LiAlCl_4$ в $SOCl_2$ або в SO_2Cl_2 з добавками. Ці джерела струму мають дуже високу питому енергію, високі швидкості розряду і питому потужність, горизонтальну розрядну криву, здатність функціонувати при низьких температурах (до -55 ° С), тривалий ресурс. До недоліків слід віднести порівняно високу вартість, роботу під тиском, потенційну вибухонебезпечність, присутність токсичних компонентів. Використовуються у тих областях, де потрібні високі питома енергія і потужність, тривале збереження, здатність працювати при низьких температурах (у космічній і військовій техніці, системах збереження пам'яті, і інших пристроях).

Йодної-літієві джерела струму **з твердим електролітом**. Окислювачем є йод, розчинений в твердому полівінілпіридіні (ПВП), електролітом - тверда сіль LiI, товщина якої безперервно зростає в результаті токоутворюючої

реакції. Ці джерела струму можуть зберігатися дуже тривалий час, мають високу питому енергію, широкий діапазон робочих температур, але дуже низькі швидкість розряду і питому потужність. Використовуються в кардіостимуляторах і виробляються для цих цілей в спеціальній D-образній формі.

Паливні елементи

У паливних елементах електродами служать мілкопористі нікельові пластини. Електролітом – 30 – 40% КОН. Паливом – частіше H_2, CO, природний газ , вугілля, спирт. У паливному елементі, як і в усіх гальванічних елементах, реакції окислення (палива) і відновлення (кисню) просторово розділені.

Паливні елементи були відкриті ще в далекому 1 839 році сером Вільямом Грове, коли він вивчав електроліз води. Відключивши від електролітичної осередки батарею, Грові з подивом виявив, що електроди почали поглинати виділився газ і виробляти струм. Відкриття процесу електрохімічного «холодного» горіння водню стало знаменною подія в енергетиці, і в подальшому такі відомі електрохіміків, як Оствальд і Нернст, відіграли велику роль у розвитку теоретичних основ і практичної реалізації паливних елементів і пророчили їм велике майбутнє.

При звичайному горінні у кисні протікає окислення органічного палива, і хімічна енергія палива неефективно переходить у теплову енергію. Але виявилося можливим реакцію окислення, наприклад водню з киснем, провести у середовищі електроліту і при наявності електродів отримати електричний струм. Наприклад, подаючи водень до електрода, що знаходиться у лужному середовищі, отримаємо електрони:

$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$

які, проходячи по зовнішньому ланцюгу, надходять на протилежний електрод, до якого надходить кисень і де проходить реакція:

$4e^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$

Видно, що результуюча реакція: $2H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ - така само, що і при звичайному горінні, але у паливному елементі, або інакше - в електрохімічному генераторі, виходить електричний струм з великою ефективністю і частково тепло.

К К Д. (Коефіцієнт Корисної Дії) – теплових електростанцій 30 - 40 %.

К.К.Д. паливних елементів - 100%.

У 1965р. паливні елементи були випробувані США на космічному кораблі «Джеміні-5», а в подальшому - на кораблях «Аполлон» для польотів на Місяць і за програмою «Шатл». У ті роки вже з'явилися нові матеріали - твердополімерні електроліти на основі іонообмінних мембран, нові типи каталізаторів, електродів. І все ж таки, робоча щільність струму була невеликою - в межах 100-200 мА /$см^2$, а вміст платини на електродах - кілька г/ $см^2$. Існувало багато проблем, пов'язаних із довговічністю, стабільністю, безпекою.

Вже дуже багато виробників автомобілів представили свої концепт-кари з живленням від паливних елементів. У декількох містах світу колесять автобуси на паливних елементах. Канадська Ballard Power Systems випускає цілий

ряд стаціонарних генераторів потужністю від 1 до 250 кВт. При цьому, кіловатні генератори розраховані на те, щоб відразу постачати одну квартиру електрикою, теплом і гарячою водою.

Атомні батареї

На поверхню напівпровідника (германія або кремнію) наносять шар радіоактивного стронцію – 90. β – частинки вибивають із напівпровідника електрони, які рухаються в одному напрямку і накопичуються на колекторі. На колекторі установлюється різність потенціалів 0,2 V. Строк дії 20 років. Стабільність напруги. З'єднуючи рамки між собою, можна одержати бажану напругу.

Сонячні батареї

На поверхню напівпровідника кремнію наносять шар бора, який дуже чутливий до світла. Світло вибиває із напівпровідника електрони, які рухаються в одному напрямі і накопичуються на колекторі. Різність потенціалів 0,5V. З'єднуючи рамки між собою можна одержати високу напругу.

Питання для самоперевірки

1.Наведіть основні положення електрохімії
2.Дайте визначення поняття «електродний потенціал».
3.Опишіть виникнення стрибка потенціалу
4.Опишіть визначення і вимірювання електродних потенціалів
5.Опишіть принцип дії гальванічного елементу
6.Охарактеризуйте типи основних первинних хімічних джерел струму
7.Як використовується ряд напруги металів у електрохімії?
8.Що таке електрорушійна сила? Як її визначають?

Рекомендована література та інформаційні ресурси

Рекомендована література

1.Хімія [Текст] : [підручник] / В. П. Басов, В. М. Радионов, О. Г. Юрченко. - 3-тє вид., випр. - Київ :Каравела, 2003. - 280 с.

2. Загальна та неорганічна хімія : підручник : рекомендовано МОН України / Н. В. Романова. - Київ : Ірпінь : Перун, [2007]. - 480 с.

3.Загальна хімія / О.І. Буря, М.Ф. Повхан, О.П. Чигвінцева та ін. – Дніпро.: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

Іформаційні ресурси

1.Навчально-інформаційний портал ТДАТУ http://nip.tsatu.edu.ua

2.Наукова бібліотека ТДАТУ http://tsatu.edu.ua/biblioteka/

3.Сайт кафедри плодоовочівництва, виноградарства та біохімії http://www.tsatu.edu.ua/pvb/

ЛЕКЦІЯ 5. АКУМУЛЯТОРИ

Мета лекції: Ознайомлення з принципом дії та характеристикою основних типів акумуляторів.

Матеріал лекції сприяє формуванню наступних компетентностей: і**нтегральна компетентність (**критичне осмислення основних теорій, методів та принципів хімії); з**агальна компетентність (**знання та розуміння основних положень електрохімії, принципу дії, типів і характеристик хімічних джерел струму); **soft skills (**креативне й критичне мислення; етичність, чесність, терпіння, повага до навколишніх).

У процесі вивчення властивостей високомолекулярних сполук здобувач ступеня вищої освіти повинен отримати **знання** про:

- будову і принципи дії кислотних і лужних акумуляторів;
- типи і характеристики інших видів акумуляторів.

План лекції

5.1.Акумулятори кислотні і лужні.
5.2.Кислотні акумулятори. Свинцевий акумулятор.
5.3.Лужні акумулятори.
5.4.Інші види акумуляторів

5.1.Акумулятори кислотні і лужні

Слово «акумулятор» походить від латинського accumulator, що означає «збирач». У техніці так називають пристрої, які накопичують енергію з метою її подальшого застосування. При цьому акумулятор може бути не тільки електричним. Найбільш простим видом акумулятора можна вважати стислу або розтягнуту пружину, в якій накопичується механічна енергія, або важкий маховик, що розкручений до великого числа обертів і заощаджує таким чином кінетичну енергію. Існують пневматичні акумулятори, теплові і, нарешті, електричні.

Електрохімічні акумулятори – це прилади, що здатні накопичувати хімічну енергію, яка по мірі необхідності перетворюються в електричну.

Акумулятори є вторинними гальванічними елементами, так як для перетворення їх в джерело струму вони зазделегідь потребують зарядження.

Акумулятор сам не виробляє електричний струм, він може його накопичувати (акумулювати) при зарядженні, а потім при необхідності, розряджуючись, віддавати. Акумулятори мають довший термін служби, ніж гальванічні елементи, які при витраченні хімічної енергії стають непридатними.

В залежності від роду електроліту акумулятори поділяються на лужні й кислотні.

5.2.Кислотні акумулятори. Свинцевий акумулятор

Найбільш поширеними і економічними є свинцеві кислотні акумулятори.

Перший працездатний свинцево-кислотний акумулятор був виготовлений французьким дослідником Г. Планте (в 1859р.). Використовували акумулятори у той час переважно для надійної роботи телеграфу (особливо – для підтримки зв'язку з кораблями у морі). Електроди першого акумулятора були виготовлені з листового свинцю, а сепаратором слугувало полотно. Вся конструкція була звернута в спіраль і занурена у 10%-й розчин сірчаної кислоти.

Для збільшення ємності такого акумулятора проводили багаторазові цикли заряду-розряду, чим формували розвинену поверхню платівок. Для такого тренування було потрібно від 1000 годин до двох років. В майбутньому поверхневі платівки формувались гальванічним методом.

Свинцевий акумулятор. Свинцевий акумулятор роблять із свинцевих гратчастих пластин, заповнених активною масою із оксиду свинцю (PbO). Пластини з'єднуються через одну, а щоб вони не замикали, між ними установлюють пластмасові прокладки (сепаратори) і поміщають у пластмасову банку. Заливають електроліт 30 – 36% розчин H_2SO_4. Щільність 1,22 – 1,32 г/см^3. *(На півдні України – 1,27 г/см^3)*. Оставляють на 2 години, щоб активна маса (PbO) прореагувала з електролітом (H_2SO_4), перетворюючись у нерозчинну сіль $PbSO_4$.

$$PbO + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4\downarrow + H_2O$$

Виявляється, що пластини однакові: були Pb; активна маса PbO; після реакції $PbSO_4$. Тому між ними різниці потенціалів не буде. Щоб акумулятор почав давати струм, його треба зарядити. Заряджають струмом нормальної величини *(у 10 разів менше ємності акумулятора)* протягом 6 годин. Для цього від випрямляча подаємо постійний струм, під дією якого (насильно) йде реакція.

$$(-)\ K\quad PbSO_4 + 2\bar{e} \rightarrow Pb^o + SO_4^{-2}$$

$$(+)\ A\quad PbSO_4 + 2H_2O - 2\bar{e} \rightarrow Pb0_2 + 4H^+ + SO_4^{-2}$$

Сумарне: $$2PbSO_4 + 2H_2O \underset{\text{розр}}{\overset{\text{зар.}}{\leftrightarrow}} Pb^0 + Pb0_2 + 2H_2SO_4$$

У результаті зарядження акумулятора катодні пластини перетворюються на чистий свинець (Pb, темно-сірого кольору), анодні - на діоксид свинцю ($Pb0_2$, темно-коричневого кольору) і йде накопичення сірчаної кислоти.

Таким чином, електроди, маючи різні окисно–відновні властивості і поміщені в електроліт H_2SO_4 , будуть вести себе як гальванічний елемент.

Розряджаючись, акумулятор почне робити, як гальванічний елемент. Електрони від катода почнуть рухатися до аноду.

При цьому катодні (їх на 1 пластину більше, ніж анодних) та анодні пластини перетворюються в сульфат свинцю і йде утворення води.

Таким чином, ***при розряді свинцевого акумулятора на обох електродах формується малорозчинний сульфат свинцю (світло-сірого кольору)*** і відбувається сильне розбавлення сірчаної кислоти.

Напруга розімкненого ланцюга зарядженого акумулятора дорівнює 2,05-2,15 В, в залежності від концентрації сірчаної кислоти. При розряді в міру розведення електроліту напруга розімкнутого ланцюга акумулятора знижується і після повного розряду дорівнює 1,95-2,03 В.
При заряді свинцево-кислотного акумулятора, як і в інших акумуляторах з водним електролітом, мають місце побічні реакції виділення газів. Виділення водню починається при повному зарядженні негативного електрода. Кисень починає виділятися набагато раніше: у звичайних умовах заряду при 50-80% зарядженості (в залежності від струму заряду), а при температурі 0 ° С вже після заряду на 30-40%. Внаслідок цього віддача позитивного електрода по ємності складає 85-90%. ***Для отримання повної розрядної ємності при заряді акумулятора повинен бути забезпечений перезаряд на 10-20%.*** Цей перезаряд супроводжується істотним виділенням водню на негативному електроді і кисню - на позитивному.

Виділення водню має місце і при зберіганні зарядженого свинцево-кислотного акумулятора. Саморозряд його визначається переважно швидкістю розчинення свинцю згідно реакції:

$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2$$

Швидкість цього процесу залежить від температури, об’єму електроліту і його концентрації, але більш за все - від чистоти компонентів. За відсутності домішок реакція протікає повільно. Але на практиці, на поверхні свинцевого електрода завжди багато домішок, серед яких найбільший вплив робить сурма (стибій), кількість якої в сплаві для решіток і струмоведучих деталей доходить до 6%. На позитивному електроді може також мимовільно проходити реакція відновлення діоксиду свинцю:

$$PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + ½O_2 + H_2O,$$

у результаті якої виділяється кисень, але швидкість її незначна. *У процесі експлуатації саморозряд акумулятора може збільшуватися через утворення дендритних містків з металевого свинцю*. Втрати ємності свіжовиготовленого акумулятора за рахунок саморозряду як правило не перевищують 2-3% в місяць. Але при експлуатації вони швидко збільшуються.

Таким чином, у акумуляторах протікають процеси: під час заряджання - електролізу; розряджання - роботи гальванічного елемента.

Свинцевий акумулятор ще називають *кислотним* або *стартерним.* ***ККД = 85%.*** Кислотні акумулятори мають більший струм розрядки, ніж лужні, тому застосовуються як стартерні; більшу напругу і ємність; більший ККД.

Недоліки: велика вага; саморозряд і зменшення ємності; бояться перевантаження; вимогливий до навколишнього середовища.

*Раніше для виготовлення корпусу акумуляторів використовували ебоніт, який володіє відносно низькою механічною міцністю. Тому стінки ебонітових блоків мають товщину 6-8 мм для акумуляторних батарей до 90 А • год і 9-12 мм при ємності більше 100 А • год. При переході з ебоніту на сополімер поліпропілену з етиленом, вдається зменшити товщину стінок в два рази і знизити масу корпусних деталей без погіршення їх надійності.

При зарядці постійним струмом найбільш поширеним є режим, який складається з двох стадій. Перша стадія заряду проводиться при струмі рівному 0,1ємності до тих пір, поки напруга на батареї 12 В не досягне 14,4 В (2,4 В на кожному акумуляторі). Потім сила зарядного струму зменшується вдвічі до величини 0,05ємності. Зарядка при такій силі струму триває до незмінності напруги і щільності електроліту в акумуляторах протягом 2год. При цьому в кінці заряду відбувається бурхливе виділення газу («кипіння» електроліту).

Зменшена сила струму в кінці заряду дозволяє знизити швидкість газовиділення, зменшити вплив перегріву на подальшу працездатність і термін служби батареї, а також забезпечити повноту заряду. **Вирівнююча зарядка акумуляторів.** Така зарядка проводиться при постійній силі струму менш 0,1 від номінальної ємності протягом трохи більшого часу, ніж зазвичай. Мета - забезпечити повне відновлення активних мас у всіх електродах всіх акумуляторів батареї. Нейтралізується вплив глибоких розрядів і рекомендується для запобігання сульфатації електродів. Зарядка триває до тих пір, поки у всіх акумуляторах батареї не буде спостерігатися сталість щільності електроліту і напруги протягом трьох годин.

Форсована зарядка акумуляторів. У випадку потреби в короткий час відновити працездатність глибоко розрядженою акумуляторної батареї, використовують так звану форсовану зарядку. Така зарядка може проводитися струмами величиною до 70% від номінальної ємності, але протягом більш короткого часу. Час заряду тим менше, чим більше величина зарядного струму. Практично при заряді струмом 0,7ємності тривалість зарядки не повинна бути більше 30 хв, при 0,5ємності - 45 хв, а при 0,3ємності - 90 хв. В ході форсованого заряду потрібно контролювати температуру електроліту, і при досягненні 45°С припиняти зарядку. Потрібно відзначити, що використання форсованого заряду ***повинно бути винятком***, так як його регулярне багаторазове повторення для однієї і тієї ж батареї, помітно скорочує термін її служби.

5.3.Лужні акумулятори

Застосування нікель-кадмієвий акумуляторів: для шахтних електровозів, підйомників, стаціонарного обладнання, засобів зв'язку та електронних приладів, для запуска дизилів та авіаційних двигунів.

Герметичні Ni- Cd акумулятори - для портативної апаратури (сотових телефонів, магнитофонів, компьютерів), побутових приборів, играшек.

Недолік – токсичність кадмію.

Будова нікель-кадмієвих акумуляторів. Існують три основні види нікель-кадмієвих акумуляторів: негерметичні з ламельними (ламельні акумулятори) і спеченими електродами (безламельні акумулятори) і герметичні. Найбільш дешеві ламельні нікель-кадмієві акумулятори характеризуються плоскою розрядної кривої, високими ресурсом і міцністю. Питома енергія, швидкість розряду Ni-Cd акумуляторів зі спеченими електродами вище, вони працездатні при низьких температурах, але дорожче, характеризуються ефектом пам'яті і здатністю до теплового розгону.

Електроліт - 20 % розчин гідроксиду калію КОН. Позитивні і негативні пластини виготовлені з нікельованої решітки. В комірки решіток запресовано плоскі коробочки (ламелі), виготовлені з нікельованої жесті, з великою кількістю дрібних отворів для проходу електроліту до активної маси.

Активна маса, позитивних пластин складається з гідроксиду нікелю $Ni(OH)_3$ з домішкою графіту для збільшення електропровідності.

Активна маса негативних пластин - з суміші губчастого кадмію Cd з порошком відновленого заліза.

При розрядці на позитивному електроді гідроксид нікелю $Ni(OH)_3$ переходить в гідроксид нікелю $Ni(OH)_2$, а на негативному електроді кадмій переходить в гідроксид кадмію $Cd(OH)_2$

К(-) $2Ni(OH)_3 + 2\bar{e} = 2Ni(OH)_2 + OH^-$;

А(+) $Cd - 2\bar{e} + 2OH^- = Cd(OH)_2$

Загальне рівняння розрядки–зарядки:

$$2Ni(OH)_3 + Cd \underset{\text{зар.}}{\overset{\text{розр.}}{\leftrightarrow}} 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$$

Електроліт в процесі хімічних реакцій у Ni- Cd акумуляторі не витрачається. Тому його густина не змінюється. Він забезпечує рух іонів.

Всі хімічні процеси, що виникають у залізо-нікелевому акумуляторі, аналогічні, лише замість кадмію Cd в рівняння входить залізо Fe.

Лужні акумулятори не вимогливі до зовнішнього середовища, майже не піддаються саморозряду, не бояться перевантаження; міцність конструкції.

Недоліки: вуглекислий газ, який знаходиться в повітрі, сполучається з електролітом, зменшуючи ємність; напруга, ємність і К.К.Д. менші (ККД=65%), ніж у кислотного.

До недоліків кислотних і лужних акумуляторів слід віднести їх невелику питому ємність (це ємність відносно ваги однієї банки). У кислотних - 8 А•г/кг; лужних – 3 А•г/кг. А головне – неможливість використання при низькому атмосферному тиску, тобто на великій висоті.

Цих недоліків немає у срібно – цинковому акумуляторі.

Срібно – цинковий акумулятор

У цьому акумуляторі катодними пластинами, служить цинк або оксид цинку (Zn або ZnO). Анодними – срібло або перекис срібла (Aq; Aq_2O_3). Електролітом являється 25% KOH (щільність 1,4 г/см^3). Кожна катодна (-) пластина знаходиться в пакеті із целюлозної речовини, яка має велику проникаючу здатність. Анодні пластини (+) поміщаються в капронову тканину, стійку до лугів. Це охороняє пластини від короткого замикання і забезпечує достатню площу прилягання пластин з електролітом (мала кількість електроліту). Пластини щільно прижимають одну до одної і ставлять на дно пластмасової банки. Тому акумулятори мають невеликі розміри і велику ємність. Крім цього, його можна використовувати в любому положенні – горизонтальному або вертикальному. Заряджають акумулятор напругою 2,1V протягом 20 годин. Допускається заряджання протягом 15 хвилин струмом 70 – 80% його мінімальної ємності. Але краще заряджати 10 – 20 годин.

Срібно – цинкові акумулятори мають малі габарити і вагу; велику величину розрядного струму і ємність, яка зберігається в широкому інтервалі температур; добре витримують великі висоти. Випускаються у призматичній та дисковій формах, застосовуються для портативних приладів і обладнання, у воєнній техніці (у торпеді УСЕТ-80 активуються морською водою), у авіації, космосі (лунні автомобілі американської програми «Аполон»).

Недоліки: незначний ресурс, довго заряджаються, коштовні.

5.4.Інші види акумуляторів

Нікель-металгідридні (Ni-MH): катод - металічні сплави, здатні утримувати атомарний водень в об’ємах, які в тисячі раз більші за власні (гідриди).

Анод - нікель, як і в нікель-кадмієвих. Електроліт - розбавлений розчин гідроксиду калію.

При заміні кадмію на гідрид досягаються певні переваги. Відсутність кадмію знижує токсичність, позбавляє акумулятор від ефекту пам’яті. Також завдяки використання водню напруга збільшується на 50% відносно нікель-кадмієвих.

Недоліки: висока швидкість саморозряду у порівнянні з нікель-кадмієвими. Деякі з нікель-металгідридних акумуляторів за добу втрачають до 5% заряду. Повністю заряжений акумулятор видає напругу 1,4В, але вона швидко знижується до 1,2В. Нікель-кадмієві акумулятори ендотермічні, а нікель-

металгідридні – екзотермічні, тобто під час зарядження вони виділяють тепло. Як тільки вони наближуються до стану повного заряду їх температура різко збільшується.

Будова літій-йонного акумулятора (Li-ion): йони літію знаходяться в активних речовинах електродів, а не в металічних платівках. Анод виробляють з вугілля, а катод – з літійкобальтдиоксиду. Електроди розділені сепаратором з пористого поліпропілену. У якості електроліту використовують соляний розчин літію. Абсолютно герметичні.

Втрати ємності у Li-ion акумуляторів у декілька разів менші,ніж у нікель-кадмієвих, як при 20 °С, так і при 40 °С. Ресурс-500-1000 циклів.

Недоліки: внутрішній опір у літієвих елементів вище, ніж у нікель-кадмієвих. Відповідно, вони не можуть забезпечити великого струму.

Будова літій-полімерних акумуляторів (Li-Pol): електроліт запакований у полімерну пластикову прокладку, розташовану між електродами акумулятора.

У якості електроліту - полімерні композитні матеріали (такі як поліакрілонітріл) із вмістом солей літію. Оскільки це вже не рідина, а тверде тіло, то не потребують громіздких циліндричних корпусів, як у традиційних елементів (товщина елементу – всього 1 мм).

Літій-твердополімерні елементи екологічно чистіші звичайних, оскільки не мають металевої оболонки. Також вони більш безпечні оскільки не містять легкозаймистих розчинників.

Характеристика цинково-повітряних акумуляторів (Zinc-Air). У якості катоду - атмосферний кисень. Для того щоб повітря реагувало з цинковим анодом, в корпусі елемента зроблено невеликі отвори. В якості електроліту - гідроксид калію. Мають довгий та стабільний строк зберігання. Принаймні, якщо зберігати їх окремо від повітря в неактивному стані. В такому разі за рік ці елементи втрачають 2% ємності. Як тільки повітря потрапляє до цього елемента термін зберігання зменшується до місяця, незалежно від того чи будуть вони використовуватись, чи ні.

Найкраще такі елементи зарекомендували себе при тривалій роботі в малопотужних приладах. Основним мінусом цих елементів є дуже високий внутрішній опір, що означає, що для того щоб досягти високої потужності елементи мають бути велетенських розмірів.

Як підсумок можна узагальнити:

Середня розрядна напруга акумуляторів знаходиться у широкому діапазоні: від 1,25В у нікель-кадмієвих акумуляторів до 3,5 В у літієвих акумуляторів. З підвищенням швидкості розряду ємність акумуляторів зменшується, причому в мінімальному ступені у Ni-Cd і Ni-MH акумуляторів. Ємність також знижується при зниженні температури. Найбільше зниження ємності при низьких температурах спостерігається у нікель-залізних акумуляторів і мінімальне зниження - у нікель-кадмієвих зі спеченими електродами та у свинцевих акумуляторів. Високу питому потужність можна отримати від нікель-кадмієвих акумуляторів, свинцевих (стартерних і герметичних), нікель-цинкових і

срібно-цинкових акумуляторів. Невисоку питому потужність мають нікель-залізні акумулятори. Питома масова енергія мінімальна у свинцевих акумуляторів і максимальна у літієвих акумуляторів. Найбільше напрацювання мають нікель-водневі акумулятори, низьким ресурсом характеризуються срібно-цинкові і нікель-цинкові акумулятори. Слід зазначити, що в міру циклування зменшуються ємність, напруга і відповідно питома енергія акумуляторів, причому швидкості зниження питомої енергії у різних акумуляторів істотно різняться. Найменшою мірою знижуються ємність і енергія при циклуванні Ni-Cd акумуляторів. Напрацювання залежить від багатьох причин і насамперед від глибини розряду. Найбільш висока швидкість саморозряду відзначається у нікель-водневих і нікель-залізних акумуляторів, найменша - у срібно-кадмієвих та срібно-цинкових акумуляторів. До найбільш дешевих належать свинцеві акумулятори, до найбільш коштовних - нікель-водневі, срібно-кадмієві і срібно-цинкові акумулятори.

Питання для самоперевірки

1. Що таке акумулятор, які бувають типи акумуляторів?
2. Процеси на електродах акумулятора
3. Застосування свинцевих акумуляторів
4. Будова свинцевого акумулятора
5. Процеси, які відбуваються у свинцевому акумуляторі
6. З чим пов’зане «кипіння» електроліту в акумуляторі?
7. Які переваги та недоліки мають свинцеві акумулятори?
8. Застосування нікель-кадмієвий акумуляторів
9. Будова нікель-кадмієвих акумуляторів
10. Електрохімічні процеси на електродах кадмій-нікелевого акумулятора.
11. Які переваги та недоліки лужних акумуляторів?
12. Які недоліки кислотних і лужних акумуляторів привели до створення срібно-цинкових акумуляторів?
13. Будова срібно – цинкового акумулятора
14. Використання срібно – цинкового акумулятора
15. Переваги та недоліки срібно-цинкового акумулятора
16. Будова нікель-металгідридних акумуляторів (Ni-MH)
17. Переваги Ni-MH-акумуляторів
18. Недоліки нікель-металгідридних акумуляторів
19. Будова літій-йонного акумулятора
20. Переваги і недоліки Li-ion акумуляторів
21. Будова літій-полімерних акумуляторів (Lithium Polymer)
22. Переваги літій-полімерних акумуляторів
23. Характеристика цинково-повітряних аккумуляторів (Zinc-Air)

Рекомендована література та інформаційні ресурси

Рекомендована література

1.Хімія [Текст] : [підручник] / В. П. Басов, В. М. Радионов, О. Г. Юрченко. - 3-тє вид., випр. - Київ :Каравела, 2003. - 280 с.

2. Загальна та неорганічна хімія : підручник : рекомендовано МОН України / Н. В. Романова. - Київ : Ірпінь : Перун, [2007]. - 480 с.

3.Загальна хімія / О.І. Буря, М.Ф. Повхан, О.П. Чигвінцева та ін. – Дніпро.: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

Іформаційні ресурси

1.Навчально-інформаційний портал ТДАТУ http://nip.tsatu.edu.ua

2.Наукова бібліотека ТДАТУ http://tsatu.edu.ua/biblioteka/

3.Сайт кафедри плодоовочівництва, виноградарства та біохімії http://www.tsatu.edu.ua/pvb/