

В.И. Сидоров
 Ю.В. Устинова
 Т.П. Никифорова

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Arrangement
of Electron Pairs



Two electron pairs



Three electron pairs



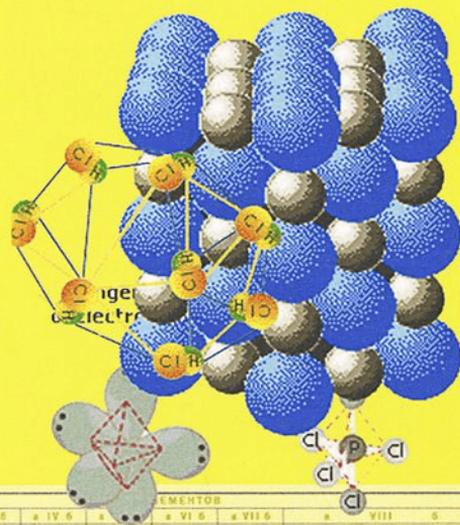
Four electron pairs



Example



BeCl_2



Periodic Table of Elements with VSEPR diagrams overlaid on various elements:

- Five electron pairs:** Diagrams for BF_3 (trigonal planar) and PCl_5 (trigonal bipyramidal).
- Six electron pairs:** Diagrams for SF_6 (octahedral) and XeF_4 (square planar).

PERIOD	GROUP	1	2	13	14	15	16	17	18
1		H	He						
2		Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4		K	Ca	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5		Rb	Sr	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
6		Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
7		Fr	Ra	Po	At				

В.И. Сидоров, Ю.В. Устинова, Т.П. Никифорова

ОБЩАЯ ХИМИЯ

**Под редакцией профессора,
доктора химических наук В.И. Сидорова**

Допущено Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению 653500 «Строительство»



Издательство Ассоциации строительных вузов
Москва
2014

УДК 54
ББК 24.1
С 34

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией института
общей и неорганической химии РАН *Ю.В. Кокунов*;

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неор-
ганической химии Московского Государственного Текстильного Универ-
ситета им. А.Н. Косыгина *Н.Н. Павлов*;

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химическая
технология пластических масс» ФГБОУ ВПО «РХТУ им. Д.И. Менделее-
ва» *В.В. Киреев*.

Сидоров В.И., Устинова Ю.В., Никифорова Т.П.

Общая химия. Учеб. для вузов: – М.: Издательство Ассоциации строи-
тельных вузов, 2014. – 440 с.

ISBN 978-5-93093-285-9

Учебник подготовлен в соответствии с программой по химии для ин-
женерно-технических вузов и включает общетеоретическую и специаль-
ную части.

При рассмотрении тем курса химии использованы современные под-
ходы, в конце каждой темы разобраны типовые задачи и приведены задачи
для самостоятельного решения.

Учебник предназначен для студентов, аспирантов и преподавателей
строительных вузов.

УДК 54
ББК 24.1

© Сидоров В.И., Устинова Ю.В.,
Никифорова Т.П., 2014
© Издательство АСВ, 2014

ISBN 978-5-93093-285-9

«Химия – наука об изменениях, происходящих в смешанном теле... В самом деле, обладающий знанием смешанного тела может объяснить все возможные изменения его...».

М.В. Ломоносов. «Элементы математической химии» (1741 г.)

Введение

Химия изучает состав, строение, свойства и превращения веществ.

Химия также как физика и биология относится к естественным наукам.

Являясь одной из фундаментальных естественных наук, химия играет ключевую роль в решении жизненно важных проблем. Например, даже приготовление обеда или выпечка хлеба заключают в себя простейшие химические процессы.

Основной задачей химии остается обеспечение производства новых конструкционных и функциональных органических и неорганических материалов (пластмасс, волокон, композитов, керамики, сплавов, цементов и т.д.), создание новых фармацевтических препаратов для медицины, пестицидов и удобрений для сельского хозяйства, особо чистых веществ для электроники, горюче-смазочных материалов, красителей и т.д.

В качестве примеров можно выделить получение полимерных и керамических материалов, применение которых позволяет уменьшить массу, исключить возможность коррозии и снизить стоимость изделий, создание материалов для оптических устройств, предназначенных для переключения, усиления и хранения оптических сигналов (оптический переключатель срабатывает за одну миллионную долю секунды). Необходимы и материалы для изготовления лазеров и лазерных устройств.

Применение новых катализаторов позволяет расширить ресурсы сырья для получения моторных топлив путем вовлечения в их производство природного газа, угля, газового конденсата, углеводородных низкооктановых смесей, включая процессы пиролиза, коксования, крекинга.

Необходимо подчеркнуть и другую важную задачу химии – «быть своего рода катализатором интенсификации всего общественного производства, в том числе и технических отраслей».

При этом следует выделить такие направления:

- замена традиционных способов и технологий производства энергии, металлов и машин новыми химическими технологиями.
- «химическая витаминизация» соответствующих отраслей производства.
- формирование должной химической культуры во всех отраслях народного хозяйства.

Так, для атомных электростанций химия помимо специальных материалов для сооружения агрегатов предлагает методы выделения и очистки урана – 235, а после его выгорания – искусственного элемента плутония.

С помощью химических подходов решаются такие экологические вопросы, как преобразование солнечной энергии в электрическую посредством электрохимических устройств, создание замкнутых производственных циклов, безотходных и ресурсосберегающих технологий.

Механические операции такие как резка, шлифование, сгибание, сверление, сварка и клепка, заменяются травлением, металлизацией, полимеризацией, склеиванием, спеканием и т.д.

Создаются новые энергосберегающие технологии создания материалов и нанесения покрытий (например – золь-гель технология, низкотемпературная солевая технология получения клинкерных минералов, малоэнергоемкая технология получения быстротвердеющего цемента и т.д.).

Примером «химической витаминизации» может служить применение ингибиторов для защиты от коррозии. Ингибиторы применяются для защиты металлов при травлении (ингибиторы травления), в машиностроительной и электронной промышленности (средства временной защиты и летучие ингибиторы), в нефтехимии (ингибиторы для процессов нефтепереработки, добавки к маслам и горючим веществам), в коммунальном хозяйстве (ингибиторы для оборотных систем), в строительстве (защита стальной арматуры бетона) и т.д. В настоящее время такие материалы, как масла, смазки, реактивное топливо, водовытесняющие жидкости и антиобледенительные составы выпускаются как правило с ингибитором.

Формирование должной химической культуры предполагает, чтобы каждый специалист в своей области имел четкие представления о «химических компонентах» своей деятельности.

Так, специалисту в области строительства необходимо знать химический состав и свойства строительных материалов, прогнозировать их поведение при контакте друг с другом, а также с химиче-

скими соединениями, присутствующими в окружающей среде, необходимо оценивать воздействие строительных технологий и материалов на окружающую среду.

Химия вносит свой вклад в решение проблем универсальной философской значимости.

Современная химия сложна и многогранна и тесно связана со многими другими науками. Это подтверждает перечень её научных разделов – неорганическая химия, аналитическая, физическая, органическая, электрохимия и др.

Деление химии на неорганическую и органическую происходит по одному принципу – по различию их предметов. Так, неорганическая химия изучает неорганические соединения и их свойства, а органическая химия изучает соединения углерода, а также их структуру, свойства и методы синтеза. Аналитическая химия выделена уже на основании другого принципа – метода исследования, т.к. изучает методы исследования состава вещества. Появление физической химии, биохимии стало возможным в результате взаимодействия химии и физики, химии и биологии.

Процессы дифференциации и интеграции химии привели сейчас к тому, что деление химии на неорганическую и органическую, аналитическую, физическую химию и т.д. в значительной степени утратило свое значение. К тому же, наиболее интересные открытия последних лет происходят как раз на стыке различных химических дисциплин. Так, открытие и использование элементоорганических соединений привело к тому, что возникла новая наука – химия элементоорганических соединений. Объектом изучения этой науки являются соединения, которые исследуются и органической и неорганической химией.

Подавляющее большинство неорганических соединений в настоящее время стало предметом изучения химии комплексных соединений.

Сохранение в качестве основы классификации принципа деления науки на разделы по предмету исследования позволяет выделить, например, следующие: химия твердого тела, химия полимеров, химия растворов и т.д. Так в одном случае под предметом исследования подразумевается агрегатное состояние вещества, в другом – величина молекулярной массы и т.д.

Настоящий курс общей химии излагается на основе подхода к тому, что химия – это единая наука, поэтому в композиции учебника отсутствуют главы, посвященные исключительно неорганической, органической, физической и др. химии, хотя в содержании отдель-

ной главы может преобладать соответствующее направление. Особое внимание уделяется представлениям о главных учениях химической науки – о направлении химических процессов, об их скоростях, о строении вещества и о периодичности в изменении свойств элементов и их соединений.

Литература к введению

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002.
2. Сидоров В.И., Платонова Е.Е., Никифорова Т.П. Общая химия: Учебник. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.
3. Сидоров В.И., Агасян Э.П., Никифорова Т.П. и др. Химия в строительстве. Учебник для вузов. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.
4. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. В 2-х т.: Пер. с англ.-М.: Мир, 2002
5. Bauer R., Birk J., Marks P. Introduction to Chemistry. 2nd ed. McGraw-Hill, 2009.
6. Chang R., Overby J. General Chemistry: The Essential Concepts. 6th Edition. McGraw-Hill, 2011.
7. Goldberg D.E. Fundamentals of Chemistry. MGH, 2007.

РАЗДЕЛ 1. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

В литературе приводятся следующие определения понятия «*вещество*»

Вещество – это вид материи, характеризующийся массой покоя [3, 6];

Чистые или индивидуальные вещества – это вещества, состоящие из одинаковых структурных единиц (атомов, молекул, элементарных ячеек кристаллической решетки) и в силу этого имеющие определенные собственные свойства [2];

Вещество – это любая совокупность атомов и молекул, находящихся в определенном агрегатном состоянии [5].

Ниже приводятся определения понятия «*молекула*»:

Молекула – это наименьшая частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами. Химические свойства молекулы определяются ее составом и химическим строением [9];

Молекулой называют наименьшую частицу индивидуального вещества, способную к самостоятельному существованию, обладающую его основными химическими свойствами и состоящую из одинаковых или различных атомов [4];

Молекула – это наименьшая электронейтральная «замкнутая»¹ совокупность атомов, образующих определенную структуру с помощью химических связей [5].

Глава 1. Строение атома и периодическая система элементов Д.И. Менделеева

1.1. Модели строения атомов

Атом – электронейтральная частица, главными составными частями которой являются положительно заряженное ядро и отрицательно заряженные электроны.

В 1904 г. Дж. Томсон предложил первую модель атома². Согласно этой модели, положительный заряд распределен по всему

¹По мнению авторов [7] «замкнутая» означает, что атомы в молекуле взаимодействуют друг с другом и не взаимодействуют с атомами других молекул.

²В целях экономии места все предыдущие описания строения атома не рассматриваются.

объему атома, а нейтрализуется он электронами, расположенными как изюмины в пудинге («пудинг Томсона»). Последующие исследования опровергли точку зрения Томсона.

Прямым доказательством сложности строения атома было открытие самопроизвольного распада атомов некоторых элементов, названное радиоактивностью. (А.Беккерель, 1896 г.). Последовавшее за этим установление природы α -, β -, и γ -лучей, образующихся при радиоактивном распаде (Э. Резерфорд, 1899–1903 гг.), открытие ядер атомов (Э. Резерфорд, 1909–1911 гг.), определение заряда электрона (Р. Милликен, 1909 г.) позволили английскому физiku Э. Резерфорду в 1911 г. предложить планетарную модель строения атома, суть которой сводится к следующим утверждениям:

1. В центре атома находится положительно заряженное ядро (диаметр его порядка 10^{-15} – 10^{-14} м).

2. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре (масса электрона равна $1/1823$ а.е.м.).

3. Вокруг ядра, подобно планетам вокруг Солнца, вращаются электроны. Их число равно положительному заряду ядра.

Эта модель оказалась наглядной и очень полезной для объяснения многих экспериментальных данных, но она сразу обнаружила и свои недостатки. Например, электрон, двигаясь вокруг ядра с ускорением (на него действует центростремительная сила), должен, согласно электромагнитной теории, непрерывно излучать энергию. Это привело бы к необходимости движения электрона вокруг ядра по спирали и, в конце концов, вызвало бы падение на него. Никаких доказательств этого, (как итог – атомы непрерывно исчезают) не было, отсюда следовало, что модель Резерфорда в чем-то ошибочна.

Эта модель атома также не объясняла наличие у атомов и молекул, находящихся в газообразном состоянии, линейного спектра излучения.

В 1913 г. датский физик Н. Бор предложил теорию строения атома водорода. Как и Резерфорд, он считал, что электроны двигаются вокруг ядра. Однако к этому времени Дж. Франк и Г. Герц (1912 г.) доказали дискретность энергии электрона в атоме и это позволило Бору сформулировать новую теорию, в основу которой положены два постулата:

1-й постулат.

Электрон может двигаться не по любым орбитам, а только по определенным, стационарным. Формула для нахождения радиуса орбиты следующая:

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} n^2,$$

где m – масса электрона, равная $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг; e – заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; h – постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; n – некоторое число, которое может принимать любые целые значения от 1 до ∞ ¹.

Радиус движения электрона меняется скачкообразно.

2-й постулат.

Излучение или поглощение энергии происходит только при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую: $E_2 - E_1 = h\nu$, где E_1 – энергия состояния с более низкой энергией; E_2 – энергия состояния с более высокой энергией; ν – частота электромагнитного излучения; h – постоянная Планка.

При переходе электрона с верхнего уровня на нижний энергия выделяется в виде излучения.

Результаты расчетов спектра атома водорода по теории Бора хорошо совпадали с экспериментальными данными. Но эта теория не позволяла объяснить строение сложных атомов, и даже для атома водорода теория Бора не объясняла тонкую структуру линейчатого спектра.

В последующие годы некоторые положения теории Бора были переосмыслены и дополнены. Наиболее существенным нововведением явилось понятие об электронном облаке, которое пришло на смену понятию об электроны только как частице. Теорию Бора сменила квантовая теория, которая учитывает волновые свойства электрона и других элементарных частиц, образующих атом. Наибольший вклад в развитие этой теории внесли Л. де Бройль, В. Гейзенберг, Э. Шредингер, П. Дирак.

В основе современной квантовой теории строения атома лежат следующие основные положения.

1-е положение.

Электрон имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу. Он может вести себя и как частица, и как волна; подобно частице, электрон обладает определенной массой и зарядом. В то же время, движущийся электрон проявляет волновые свойства, например, характеризуется способностью к дифракции. Идею о том, что

¹ $r = 0,053$ нм, если $n = 1$.

каждая движущаяся атомная частица обладает свойствами волны, высказал в 1924 г. французский ученый Луи де Бройль, который связал длину волны электрона λ и его скорость v соотношением:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где m – масса частицы; h – постоянная Планка.

Его идея была подтверждена опытами по дифракции и интерференции электронов.

2-е положение.

В 1927 г. немецким ученым В. Гейзенбергом был предложен принцип неопределенности, согласно которому невозможно точно в данный момент времени определить и положение частицы в пространстве, и ее импульс (количество движения)¹.

Математически это может быть выражено неравенством:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi},$$

где Δx – неопределенность в определении положения частицы (неточность измерения координаты частицы); Δp_x – неопределенность в соответствующей составляющей ее импульса (неточность измерения величины импульса); p – импульс (количество движения),

$$p = mv.$$

Согласно принципу неопределенности, невозможно утверждать, что электрон, имеющий определенную скорость, т.е. обладающий конкретной энергией, находится в данной точке пространства. Можно говорить только о вероятности нахождения электрона в данной точке (в данном объеме) пространства.

¹Для определения координаты частицы, чтобы увидеть ее, необходимо осветить частицу, т.е. заставить ее взаимодействовать с фотоном. Это означало бы, что определение координаты частицы, как результат отражения света, обязательно сопровождается изменением ее импульса (энергии), т.е. положение частицы неопределенно.

3-е положение.

Поскольку электрон обладает волновыми свойствами, его движение можно описать волновым уравнением. Такое уравнение было предложено австрийским ученым Шредингером (1926 г.). Это дифференциальное уравнение в частных производных для одного электрона в трехмерном пространстве:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m\psi} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U = E,$$

где m – масса электрона; x, y, z – координаты; U – потенциальная энергия; E – полная энергия; ψ – волновая функция, описывающая движение электрона в атоме; $\psi^2 dv$ – вероятность нахождения электрона в объеме dv около точки с координатами x, y, z .

Величину ψ^2 называют плотностью вероятности. На *рис. 1.1* представлено распределение вероятности пребывания электрона для основного энергетического состояния атома водорода.

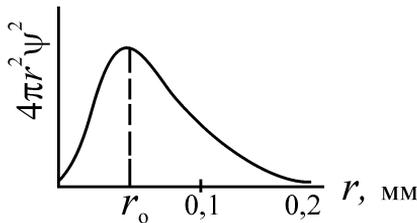


Рис. 1.1. Радиальное распределение вероятности пребывания электрона для основного энергетического состояния атома водорода.

Можно видеть, что плотность вероятности достигает максимального значения на некотором расстоянии от ядра r_0 (радиус орбиты, соответствующей основному состоянию электрона в модели Бора).

В квантовой механике термин «орбита» не используется, а введен новый термин «орбиталь»¹.

¹Замена термина произошла в 1962 г. на Международной конференции по квантовой химии.

Атомная орбиталь – область пространства, в которой наибольшая вероятность обнаружения (нахождения) электрона (наиболее часто и с заданным значением его энергии.)

Решение уравнения Шредингера – сложная математическая задача (решение возможно с помощью ЭВМ). Решая уравнение, находят волновую функцию ($\Psi = f(x, y, z)$). В выражениях для волновых функций используются так называемые квантовые числа – n, l, m_l .

4-е положение.

Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов (общее название – *нуклоны*). Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента, а сумма чисел протонов и нейтронов соответствует его массовому числу.

Последнее положение было сформулировано после того, как в 1920 г. Э.Резерфорд открыл протон, а в 1932 г. Дж.Чедвик – нейтрон.

Различные виды атомов имеют общее название – *нуклиды*. Нуклиды достаточно характеризовать любыми двумя числами из трех фундаментальных параметров: A – массовое число, Z – заряд ядра, равный числу протонов, и N – число нейтронов в ядре. Эти параметры связаны между собой соотношениями:

$$Z = A - N, N = A - Z, A = Z + N.$$

Нуклиды с одинаковым Z , но различными A и N , называют *изотопами*.

1.2. Квантовые числа

Главное квантовое число n характеризует размер атомной орбитали, энергию электрона, занимающего данный энергетический уровень. Главное квантовое число имеет значения ряда целых чисел от 1 до ∞ . Энергетические уровни обозначают прописными буквами:

значение n	-	1	2	3	4	5	6	7
обозначение энергетических уровней	-	K	L	M	N	O	P	Q

l – орбитальное квантовое число характеризует форму атомной орбитали, ее симметрию. Каждому значению l соответствует определенный энергетический подуровень. Орбитальное квантовое число может принимать значения от 0 до $(n - 1)$. Энергетические подуровни обозначают буквами:

значение l	-	0	1	2	3	4	5
обозначение энергетических подуровней	-	s	p	d	f	g	h

Атомные орбитали, отвечающие значению $l = 0$, называются s -орбиталями, имеют сферическую форму (рис. 1.2, а). Атомные орбитали, отвечающие значению $l = 1$ называются p -орбиталями, имеют форму объемной восьмерки (рис. 1.2, б). Атомные орбитали, отвечающие значению $l = 2$ называются d -орбиталями, имеют форму, представленную на рис. 1.2, в. Атомные орбитали, отвечающие значению $l = 3$ называются f -орбиталями, имеют более сложную форму:

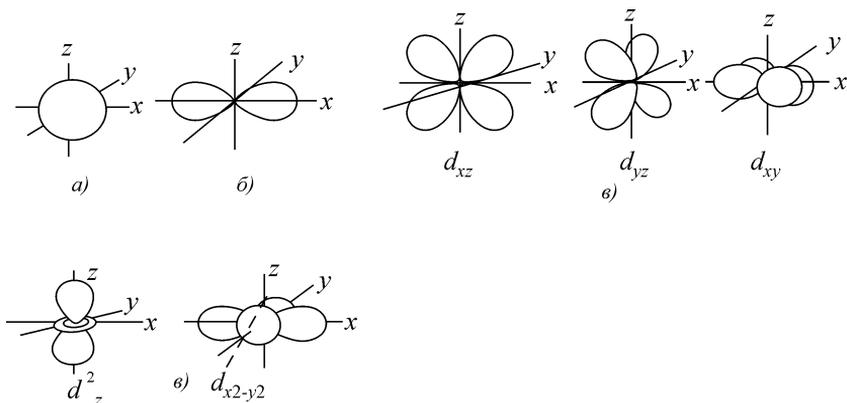


Рис. 1.2. Изображение орбиталей:
 а – s -орбиталь; б – p -орбиталь; в – d -орбитали

m_l – магнитное квантовое число, характеризует ориентацию атомной орбитали в пространстве.

Электрическое или магнитное¹ поле влияет на ориентацию атомных орбиталей, происходит расщепление энергетических подуровней.

Магнитное квантовое число принимает любое целое числовое значение от $-l$ до $+l$, включая 0. При значении орбитального квантового числа, равного нулю ($l = 0$), магнитное квантовое число имеет только одно значение, равное нулю ($m_l = 0$) (рис. 1.2, а). Максимальное число s -орбиталей равно единице. При значении орбитального квантового числа, равном единице ($l = 1$), магнитное квантовое число имеет три значения: $m_l = l$, $m_l = 0$ и $m_l = -l$, т.е. возможны следующие ориентации p -орбитали по осям координат x , y и z (рис. 1.3):

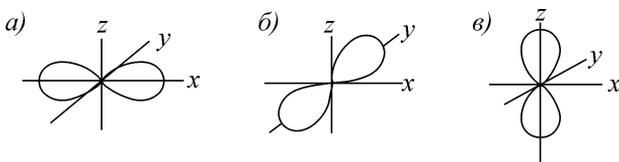


Рис. 1.3. Возможные ориентации p -орбитали:
 а – p_x -орбиталь; б – p_y -орбиталь; в – p_z -орбиталь

Таким образом, здесь максимальное число p -орбиталей равно 3. При значении орбитального квантового числа, равном двум ($l = 2$) магнитное квантовое число имеет пять значений: $m_l = -2$, $m_l = -1$, $m_l = 0$, $m_l = 1$, $m_l = 2$. Пять значений магнитного квантового числа соответствуют пяти пространственным ориентациям d -орбиталей, максимальное число d -орбиталей равно пяти.

При значении орбитального квантового числа, равном трем ($l = 3$), магнитное квантовое число имеет семь значений. Максимальное число f -орбиталей равно семи.

Дополнительно к вышеописанным квантовым числам вводится ещё одно – m_s – спиновое квантовое число, связанное с вращением электрона вокруг собственной оси. Для характеристики спинового квантового числа введены значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Итак, атомная орбиталь характеризуется определенными значениями n , l , m_l и при записи электронного строения атома обозначается обычно в виде ячейки – □.

¹Естественно, движение заряженных частиц в пространстве сопровождается появлением магнитных полей.

Квантовые состояния, емкость трех энергетических уровней и подуровней

Главное квантовое число n	2			3			
	0	1		0	1		2
Орбитальное квантовое число l	0	1		0	1		2
Магнитное квантовое число m_l	0	+1	0	-1	0	+1	0
Спиновое квантовое число m_s	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2
Символы орбиталей	1s	2s	2p _x	2p _y	3s	3p _x	3p _y
Максимальное число электронов с заданным значением l (емкость подуровня)	2	2	6	2	6	10	10
Максимальное число электронов с заданным значением n (емкость квантового энергетического уровня $2n^2$)	2	8	18	18	18	18	18
Квантовый уровень	К	L	L	L	M	M	M

1.3. Электронные конфигурации атомов

Расположение электронов по энергетическим уровням и подуровням выражают в виде так называемых «электронных конфигураций». Большая цифра – главное квантовое число, буква (s, p, d, f) – орбитальное квантовое число. Маленькая цифра под буквой справа вверху показывает число электронов на данной орбитали.

Для атома водорода (${}^1\text{H}$) электронная конфигурация записывается следующим образом:

$1s^1$. Запись по квантовым ячейкам¹: $\boxed{\uparrow}$

Для атома гелия (${}^2\text{He}$) электронная конфигурация:

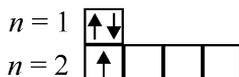
$1s^2$. Запись по квантовым ячейкам: $\boxed{\uparrow\downarrow}$...

Два электрона в атоме гелия имеют одинаковые значения n, l, m_l , но отличаются значением m_s , – в соответствии с принципом Паули.

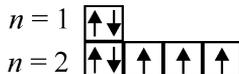
Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.

Максимальное число электронов в атоме, обладающих данным значением n , равно $2n^2$.

Для атома лития (${}^3\text{Li}$) электронная конфигурация – $1s^2 2s^1$. Запись по квантовым ячейкам:



Для атома азота (${}^7\text{N}$) электронная конфигурация – $1s^2 2s^2 2p^3$. Запись² по квантовым ячейкам:



При заполнении электронной конфигурации по квантовым ячейкам необходимо учитывать следующие правила:

Правило Гунда. Заполнение энергетических подуровней происходит таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным (принцип наибольшей мультиплетности).

¹Спин является векторной величиной, поэтому обозначается стрелкой.

²Запись не учитывает различие в энергии s и p подуровней.

Так, из двух вариантов заполнения p -подуровней $\boxed{\uparrow\uparrow\uparrow}$ и $\boxed{\uparrow\downarrow\uparrow}\boxed{}$ устойчивому состоянию (с наименьшей энергией) отвечает первый, где все p -электроны занимают разные орбитали (суммарный спин равен $1\frac{1}{2}$, в то время, как для второго суммарный спин равен $\frac{1}{2}$ – это менее устойчивое состояние.

Для атома аргона ($_{18}\text{Ar}$) электронная конфигурация – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, для атома калия ($_{19}\text{K}$) – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ в соответствии с правилом В.М. Клечковского (1961 г.).

Первое правило Клечковского. Орбитали заполняются электронами в порядке возрастания их энергии, которая характеризуется суммой $n + l$.

Для состояния $3d$ сумма $n + l = 3 + 2 = 5$, для состояния $4s$ сумма $n + l = 4 + 0 = 4$.

Поэтому в атоме калия после заполнения $3p$ -орбиталей заполняется $4s$ -орбиталь, а не $3d$. Для атома кальция ($_{20}\text{Ca}$) – электронная конфигурация – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Электронная конфигурация атома скандия ($_{21}\text{Sc}$) – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ в соответствии со вторым правилом Клечковского.

Второе правило Клечковского. Если сумма $n + l$ двух разных орбиталей одинакова, то раньше заполняется та орбиталь, у которой n меньше.

Для состояния $4p$ сумма $n + l = 4 + 1 = 5$, а для состояния $3d$ сумма $n + l = 3 + 2 = 5$. Поэтому в атоме скандия заполняется $3d$ -орбиталь – с меньшим значением n ($n = 3$), а не $4p$ -орбиталь ($n = 4$).

Необходимо учитывать и фактор симметрии. Так, атом хрома имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, а не $\dots 3d^4 4s^2$, так как повышенной энергетической устойчивостью из-за симметрии обладают электронные конфигурации с ровно наполовину или целиком заполненным подуровнем. Поэтому атом меди имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, а не $\dots 3d^9 4s^2$.

1.4. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева

В зависимости от того, какой подуровень последним заполняется электронами, все элементы делят на s -, p -, d - и f -элементы.

В атомах s -элементов последним заполняется электронами s -подуровень внешнего уровня. К ним относятся первые два элемента главных подгрупп IA, IIA каждого периода (в первом – водород и гелий) периодической системы Д.И. Менделеева.

В атомах p -элементов последним заполняется электронами p -подуровень внешнего уровня. Это все элементы главных подгрупп IIIA-VIIIA каждого периода.

В атомах d -элементов последним заполняется электронами d -подуровень второго снаружи уровня. К ним относятся все элементы больших периодов (начиная с четвертого), расположенных между вторым s и первым p -элементом (элементы побочных подгрупп IB-VIIB). Они носят название переходные элементы. В атомах f -элементов заполняются электронами f -подуровень третьего снаружи уровня. f -элементы – это элементы VI и VII периодов, вынесенные отдельно в периодической таблице (лантаноиды и актиноиды) (прил. 2).

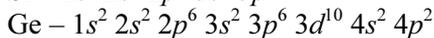
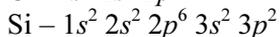
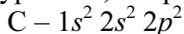
По определению самого Д.И. Менделеева, периодический закон заключается в том, что «свойства элементов (а следовательно и образованных ими простых и сложных тел) находятся в периодической зависимости от их атомных весов»

Современная формулировка периодического закона Д.И. Менделеева.

Свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома.

С увеличением заряда ядра происходит периодическая повторяемость электронных структур атомов, а, следовательно, и повторяемость свойств элементов.

Электронные аналоги – это элементы, стоящие в одних вертикальных подгруппах периодической таблицы. Они имеют одинаковый характер заполнения электронами последних энергетических подуровней, например,



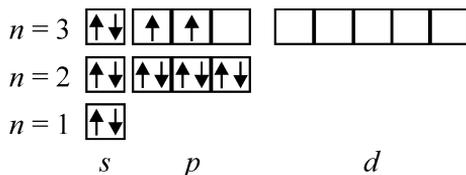
Примеры решения задач

Задача 1. Напишите электронную конфигурацию атома кремния, представьте заполнение по квантовым ячейкам.

Решение:

В соответствии с порядком заполнения атомных орбиталей записываем: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

Запись по квантовым ячейкам имеет следующий вид:



Размещение электронов на $3p$ -подуровне показано в соответствии с правилом Гунда.

Задача 2. Какой подуровень будет заполняться в атоме электронами после заполнения подуровня $4s$?

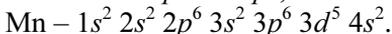
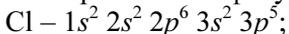
Решение:

Подуровню $4s$ соответствует сумма $n + l = 4 + 0 = 4$. Такой же суммой характеризуется подуровень $3p$, но заполнение этого подуровня предшествует заполнению подуровня $4s$. Следовательно, после подуровня $4s$ будет заполняться подуровень с суммой $n + l = 5$, причем из всех возможных комбинаций $n + l$, соответствующих этой сумме ($n = 3, l = 2, n = 4, l = 1, n = 5, l = 0$), первой будет реализовываться комбинация с наименьшим значением главного квантового числа, т.е. после заполнения подуровня $4s$ будет заполняться подуровень $3d$.

Задача 3. Являются ли марганец и хлор электронными аналогами. Почему? Напишите электронные конфигурации атомов этих элементов.

Решение:

Электронные конфигурации атомов этих элементов следующие:



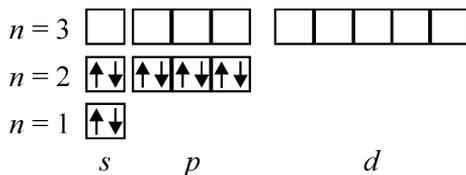
Характер заполнения последних энергетических подуровней разный. Таким образом, хлор и марганец не являются электронными аналогами.

Задача 4. Запишите электронную конфигурацию иона Mg^{2+} , представьте запись по квантовым ячейкам.

Решение:

$\text{Mg}^0 - 2e^- = \text{Mg}^{2+}$. Удаляются внешние электроны. Электронная конфигурация атома $\text{Mg}^0 - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Электронная конфигурация иона магния $- 1s^2 2s^2 2p^6$.

Запись по квантовым ячейкам имеет следующий вид:



Задача 5. Напишите электронную конфигурацию иона хлора – Cl^- .

Решение:

Электронная конфигурация атома хлора – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Получение иона хлора из атома хлора: $\text{Cl} + e^- = \text{Cl}^-$. Следовательно, электронная конфигурация иона хлора – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Вопросы для самоподготовки

1. Напишите электронную конфигурацию атома и иона алюминия (Al^{3+}).
2. Укажите особенности электронных конфигураций атомов меди и хрома.
3. Напишите электронные конфигурации атомов кальция и скандия.

Литература к главе 1

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2009.
2. *Гузей Л.С., Кузнецов В.Н., Гузей А.С.* Общая химия: Учебник. М: Изд-во МГУ. 1999.
3. *Зайцев О.С.* Химия. Современный краткий курс. Учебное пособие. М.: Агар, 1997.
4. *Коровин Н.В.* Общая химия. – М.: Высшая школа, 2009.
5. *Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А.* Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы. М.: Экзамен, 2000.
6. *Оганесян Э.Г.* Важнейшие понятия и термины в химии: Краткий справочник. М.: Высшая школа, 2005.
7. *Сидоров В.И., Платонова Е.Е., Никифорова Т.П.* Общая химия: Учебник. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.
8. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2004.
9. *Хаускрофт К., Констэбл Э.* Современный курс общей химии. М.: Мир, 2009.
10. *Хомченко И.Г.* Общая химия: Учебник. – М.: Новая волна, 2007.
11. Barrett J. Atomic Structure and Periodicity. RSC. 2002.

Глава 2. Химическая связь и строение молекул

2.1. Понятие химической связи. Основные характеристики

Энергия ионизации (J). Атомы могут отдавать электроны, например, атом натрия превращается в ион:



Энергия ионизации (J) – это энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома, находящегося в основном (невозбужденном) состоянии. Энергию ионизации выражают в кДж/моль или ЭВ/моль (в ЭВ-электронвольтах).

Чем ниже энергия ионизации, тем выше восстановительная способность атома.

Для многоэлектронных атомов кроме первой энергии ионизации имеются вторая J_2 , третья J_3 и более высокая энергия ионизации, которые соответствуют энергии отрыва второго, третьего и т.д. электронов. Энергия ионизации увеличивается в следующем порядке: $J_1 < J_2 < J_3 < \dots < J_n^1$, так как удаление электрона от электронейтрального атома происходит легче, чем от положительно заряженного иона.

Сродство к электрону (E). Атомы могут не только отдавать, но и присоединять электрон. Например, $\text{Cl} + e \rightarrow \text{Cl}^{-}$, при этом образуется отрицательно заряженный ион. Энергия, выделяющаяся или поглощающаяся при присоединении электрона к нейтральному атому, называется сродством к электрону. Она выражается в тех же единицах, что и энергия ионизации. Чем больше эта величина, тем выше окислительные свойства (окислительная способность) атома.

Электроотрицательность (X) – условная единица, которая характеризует способность атома отдавать или присоединять электроны. Существует множество вариантов шкал электроотрицательностей (порядка 30), например, электроотрицательность можно вычислить по формуле:

$$X = \frac{1}{2}(J + E),$$

¹ J_1 – первая энергия ионизации, J_2 – вторая энергия ионизации и т.п.

где J – энергия ионизации; E – сродство в электроны.

Такой способ расчета был предложен американским ученым Р. Малликоном. Другой американский ученый Л. Полинг допустил, что фтор имеет самую высокую электроотрицательность и условно принял ее равной 4,0 ($X_F = 4,0$). По отношению к фтору были рассчитаны электроотрицательности всех остальных элементов.

Относительные электроотрицательности некоторых элементов (шкала Полинга):

H 2,1						
Li 1,0	Be 1,6	B 2,08	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0

Чем выше электроотрицательность, тем сильнее у элемента неметаллические свойства. Условной границей между металлами и неметаллами считают электроотрицательность, равную 2. Если $X < 2$, то элемент – металл, если $X > 2$ – неметалл. Если в молекуле два атома, связанные между собой, имеют разные значения X , то электроны связи сместятся к атому с большей электроотрицательностью.

Радиусы атомов и ионов – условные величины. Их обычно вычисляют из межатомных (межъядерных) расстояний, которые зависят не только от природы атомов, но также от характера химической связи между ними и от агрегатного состояния вещества. Если необходимо найти закономерности в изменении радиуса атома в связи с положением элементов в периодической системе, то сопоставляют однотипные структуры, с одинаковым типом химической связи.

В пределах периода элементов атомные радиусы металлов уменьшаются, так как при одинаковом числе электронных слоев в атомах металлов возрастает заряд ядра, а, следовательно, и притяжение ядром электронов.

В пределах главных подгрупп радиусы атомов увеличиваются при переходе от элементов сверху вниз, так как возрастает число электронных слоев. В побочных подгруппах при переходе от первого элемента ко второму радиус возрастает, а при переходе от второго к третьему возможно даже некоторое уменьшение атомного радиуса. Это явление называется лантаноидным сжатием.

Зависимость радиусов атомов неметаллов в периодах от порядкового номера более сложная.

На *рис. 2.1* представлена кривая, выражающая периодическую зависимость радиусов атомов от порядкового номера элемента. Радиусы ионов отличаются от радиусов атомов. Радиусы положительно заряженных ионов меньше, а радиусы отрицательно заряженных ионов больше радиусов соответствующих атомов. Радиусы ионов также находятся в периодической зависимости от порядкового номера элемента (*рис. 2.2*). Резкие максимумы соответствуют атомам благородных газов, которые обладают более устойчивой электронной конфигурацией s^2p^6 . Минимумы характерны для щелочных металлов, атомы которых, отдавая свой s -электрон внешнего уровня, приобретают конфигурацию атома предшествующего благородного газа. В пределах каждого периода изменение величин J_1 , выражается не прямой, а ломаной линией. Энергия ионизации уменьшается в группе сверху вниз и увеличивается в периоде слева направо.

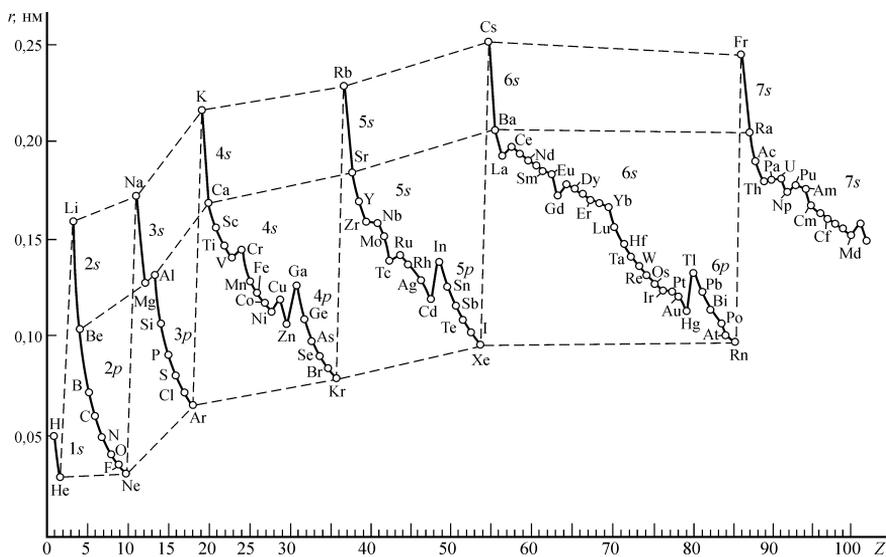


Рис. 2.1. Зависимость орбитальных радиусов атомов от атомного номера элемента

В периодах слева направо средство к электрону возрастает. В группах сверху вниз средство к электрону, как правило, уменьшается.

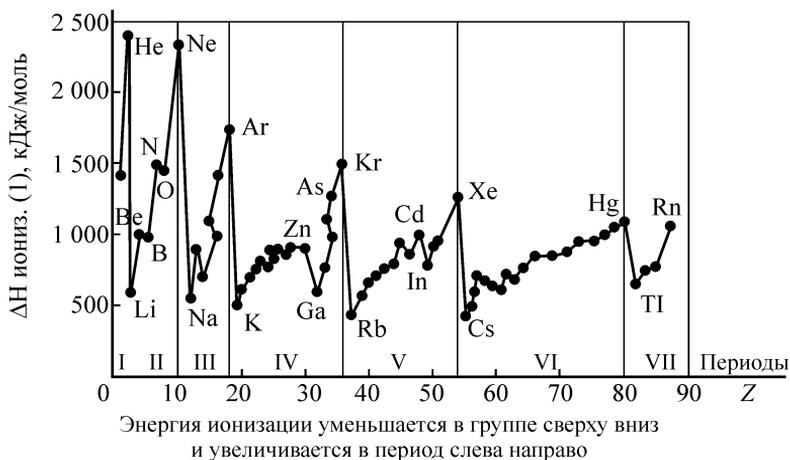


Рис. 2.2. Зависимость значений первой энергии ионизации от порядкового номера элемента

Химическая связь – это взаимодействие между атомами, которое удерживает их вместе. Энергия связанной системы меньше, чем суммарная энергия отдельных атомов. Понижение энергии – движущая сила процесса образования химической связи.

Энергией связи называется количество энергии, которое выделяется при образовании химической связи. Энергия связи в молекуле H_2 – 436 кДж/моль, в молекуле N_2 – 946 кДж/моль. Длиной связи называется расстояние между ядрами двух связанных между собой атомов. Длина связи в H_2 – 0,074 нм, в N_2 – 0,109 нм.

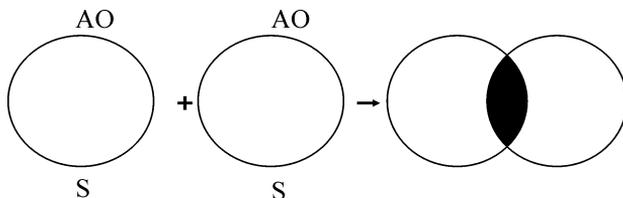
Различают следующие *виды связи*:

- ковалентная
 ↗️ полярная
 ↘️ неполярная
 донорно-акцепторная
- ионная
- металлическая
- водородная
- силы Ван-дер-Ваальса

2.2. Механизм образования связи на основе представления о строении атомов

Во все современные способы описания химической связи входит рассмотрение перекрывания атомных орбиталей (АО).

Так, когда образуется молекула H_2 из 2-х атомов H, имеет место перекрывание двух АО:



Для наиболее типичных случаев перекрывания двух АО с образованием химической связи характерно:

1. Перекрывание становится возможным, когда расстояние между ядрами меньше суммы значений величин атомных радиусов атомов, принимающих участие в образовании химической связи.

2. Такое перекрывание реально, когда электроны имеют противоположно направленные спины \uparrow и \downarrow .

3. В области перекрывания повышается электронная плотность. Возрастает сила притяжения между атомами.

4. Возникает система, в которой два ядра взаимодействуют с двумя электронами. В этой системе электронная плотность максимальна в области между ядрами.

5. Взаимодействие двух ядер с двумя электронами приводит к выделению энергии. Энергия системы понижается, и система становится более устойчивой. Система имеет минимальную энергию на некотором расстоянии между атомами.

Квантовая механика позволяет описать движение электрона в атоме (в поле одного ядра). Она же дает возможность описать движение электрона в молекуле (в поле нескольких ядер). Почти одновременно возникли метод валентных связей МВС и метод молекулярных орбиталей ММО (Р. Малликен). Метод МО в настоящее время более широко используется для описания химической связи.

2.3. Ковалентная связь. Методы валентных связей и молекулярных орбиталей

В 1927 г. немецкие ученые Гейтлер и Лондон провели квантово-химический расчет взаимодействия атомов водорода при образовании молекулы H_2 . В результате решения уравнения Шредингера они вывели зависимость потенциальной энергии системы от расстояния между ядрами атомов водорода (рис. 2.3). Результаты расчета зависят от того, одинаковы или противоположны спины взаимодействующих электронов. Если спины совпадают, сближение атомов приводит к увеличению энергии – такой процесс энергетически не вы-

годен, и химическая связь между атомами не возникает (кривая 2). Если спины противоположно направленные, сближение атомов до некоторого расстояния сопровождается уменьшением энергии системы (кривая 1). При $r = r_0$ система обладает наименьшей энергией, находится в устойчивом состоянии. Но это означает, что в случае противоположно направленных спинов электронов образуется молекула H_2 – устойчивая система из двух атомов водорода, находящихся на определенном расстоянии друг от друга, $r_0 = 0,074$ нм (межъядерное расстояние). Химическая связь в молекуле водорода осуществляется за счет образования пары электронов с противоположно направленными спинами, принадлежащей обоим атомам и делокализованной между ними. Такая связь называется ковалентной связью.

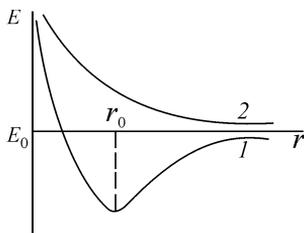


Рис. 2.3. Зависимость потенциальной энергии системы из двух атомов водорода от расстояния между ядрами:

1 – антипараллельные спины; 2 – параллельные спины электронов

В основе метода ВС лежат следующие положения: 1) ковалентная связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причём эта электронная пара принадлежит двум атомам; 2) при образовании ковалентной связи каждый атом в молекуле достигает устойчивой конфигурации инертного газа s^2 или s^2p^6 . Электронная конфигурация атома азота N – $1s^2 2s^2 2p^3$; $\boxed{\uparrow \uparrow \uparrow}$ – число неспаренных электронов = 3. При образовании молекулы N_2 образуется 3 пары электронов, тройная связь $N \equiv N$ в молекуле N_2 ; 3) ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются АО. Ковалентная связь образуется в таком направлении, при котором это перекрывание максимально.

В зависимости от направления перекрывания различают σ , π и δ – связи.

σ -связь. Примерами такой связи является перекрывание двух s -орбиталей (рис. 2.4, а) одной s - и одной p -орбитали (рис. 2.4, б), двух p -орбиталей (рис. 2.4, в), при этом получают модели соответст-

вующих σ -связей. σ -связь характеризуется наличием одной оси симметрии, совпадающей с линией связи – прямой, соединяющей ядра обоих связанных атомов. Поэтому степень перекрывания орбиталей и связанная с этим прочность связи не изменяется при вращении одного из атомов вокруг указанной линии связи. В молекуле H_2 ($H-H$) – σ связь.

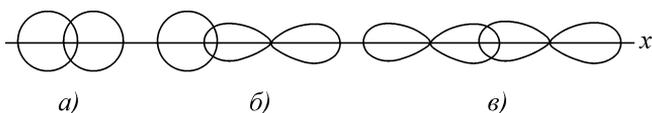


Рис. 2.4. Перекрывание орбиталей при образовании σ -связей

π -связь. В качестве примера такой связи можно рассмотреть «двойное» перекрывания p -орбиталей по обе стороны оси, соединяющей ядра атомов – линии связи (рис. 2.5), т.е. здесь указанная связь симметрична относительно плоскости, свободное вращение атомов вокруг линии связи невозможно.

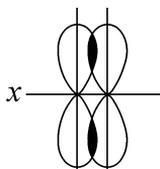


Рис. 2.5. Перекрывание p -орбиталей при образовании π -связи

δ -связь. Она возникает за счет перекрывания d -орбиталей, когда имеет место образование четырех максимумов перекрывания, что на практике встречается чрезвычайно редко.

Образование δ -связи между атомами А и В

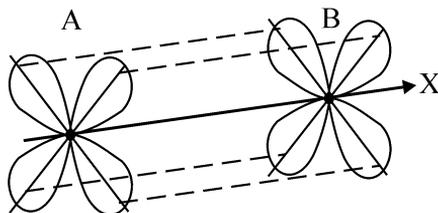
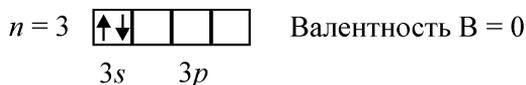


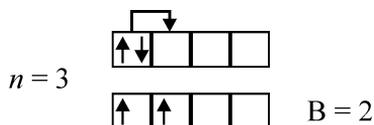
Рис. 2.6. Перекрывание d -орбиталей при образовании δ -связи

В молекуле N_2 одна σ -связь и две π -связи. Они возникают за счет перекрывания p -орбиталей. Согласно методу ВС валентность¹ определяется числом неспаренных электронов

Электронная конфигурация атома Mg в основном (невозбужденном) состоянии – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

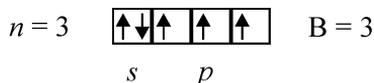


Для возбужденного состояния – Mg^* :

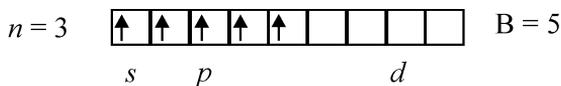


Число неспаренных электронов равно двум. Переход одного из s -электронов на менее энергетически выгодный p -подуровень требует затраты некоторой энергии. Но увеличение числа создаваемых при этом ковалентных связей сопровождается выделением большего количества энергии, чем затрачивается на переход атома в возбужденное состояние.

Для атома фосфора в основном состоянии электронная конфигурация следующая: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.



Для атома фосфора в возбужденном состоянии $P^* \dots 3s^1 3p^3 3d^1$:



Гибридизация атомных орбиталей

Атомные орбитали могут видоизменяться (смешиваться между собой), образуя гибридные орбитали (одинаковой формы и энергии), что приводит их к более устойчивому состоянию, прежде всего по

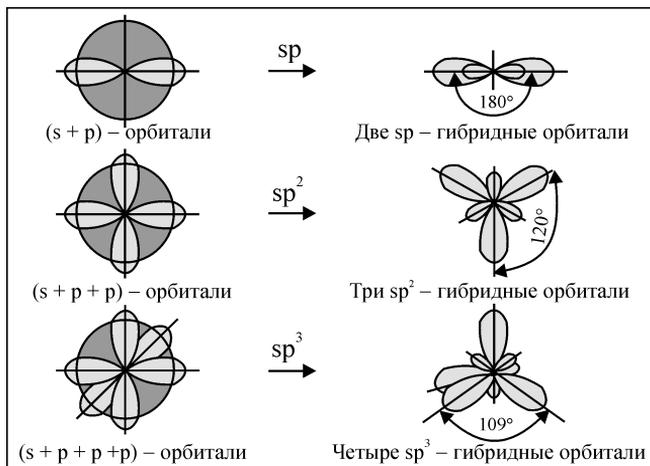
¹Необходимо понимать всю условность понятия валентности.

соображениям энергии и симметрии. Так, в результате гибридизации одной s -орбитали и одной p -орбитали получаются две гибридные орбитали, каждая из которых имеет форму, которая представлена в табл. 2.1.

Основные типы гибридизации¹ приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Гибридизация валентных орбиталей



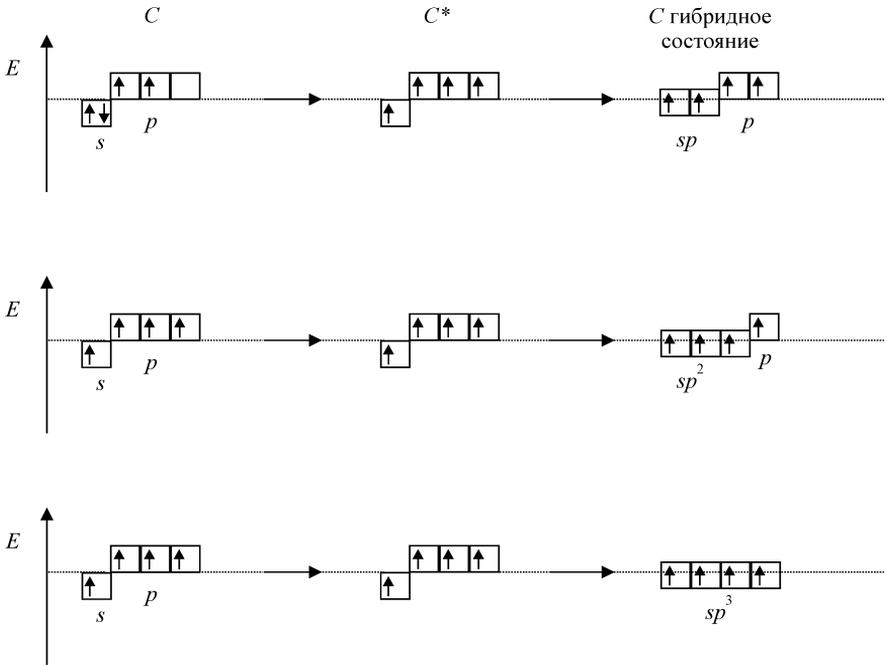
Гибридные орбитали перекрываются в большей степени, чем негибридизированные орбитали. Поэтому химическая связь оказывается более прочной. Этот выигрыш в энергии является достаточным для компенсации энергии, необходимой для осуществления гибридизации. В табл. 2.2 на примере атома углерода представлены энергетические диаграммы процессов гибридизации.

В молекуле NH_3 у атома азота sp^3 – гибридизация атомных орбиталей (рис. 2.7). Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атома азота:



¹Примеры гибридизации dsp^3 , d^2sp^3 и др. не рассматриваются.

Энергетические диаграммы процессов гибридизации на примере углерода



На рис. 2.7 показано перекрывание атомных орбиталей в молекуле аммиака, точками обозначены два электрона, которые не участвуют в образовании связи – неподделенная пара электронов, угол $\text{HNN} = 107,3^\circ$ близок к углу $109^\circ 28'$, характерному для sp^3 -гибридизации.

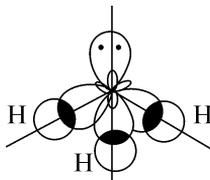


Рис. 2.7. Перекрывание атомных орбиталей при образовании молекулы аммиака

Ниже на *рис. 2.8* и *2.9* приведены примеры перекрывания АО при образовании некоторых молекул.

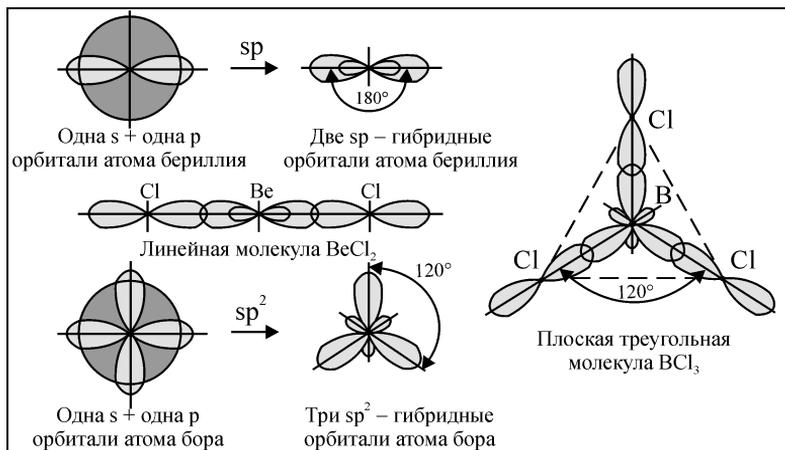


Рис. 2.8. Образование гибридных орбиталей в молекулах BeCl_2 и BCl_3

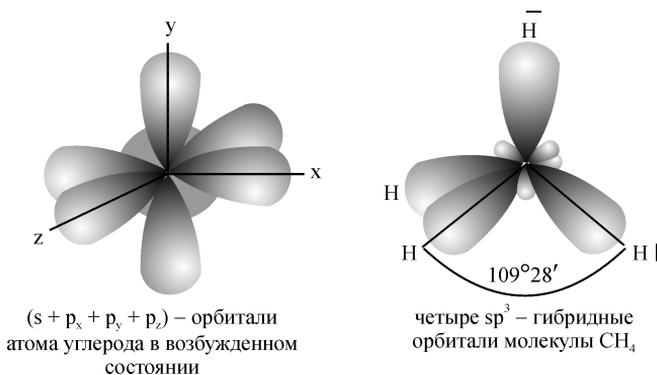


Рис. 2.9. Схема образования молекулы метана

Донорно-акцепторная связь (координационная). Известно, что молекула NH_3 – аммиака взаимодействует с положительным ионом водорода (протоном) с образованием иона NH_4^+ , что можно показать на *рис. 2.10*.

У атома азота – неподеленная пара электронов, у иона водорода – вакантная орбиталь (В.О.). Неподеленная пара становится общей, возникает связь по донорно-акцепторному механизму. В ионе

аммония $-\text{NH}_4^+$ все связи одинаковы. Атом азота в молекуле аммиака – донор электронов, а ион водорода – акцептор.

Полярность связи. Если в молекулу связаны два атома с неодинаковой электроотрицательностью, например, HCl , то электронная плотность смещается к атому с большей электроотрицательностью, т.е. можно сказать, что электронная плотность, соответствующая химической связи, в данном случае распределена асимметрично. В результате на атоме водорода возникает некоторый положительный заряд $\delta+$, а на атоме хлора – некоторый отрицательный заряд $\delta-$. Возникающие заряды называют эффективными (в единицах заряда электрона). На основе экспериментальных данных для HCl $\delta_{\text{H}} = +0,2$; $\delta_{\text{Cl}} = -0,2$. Образующуюся связь называют ковалентной полярной связью.

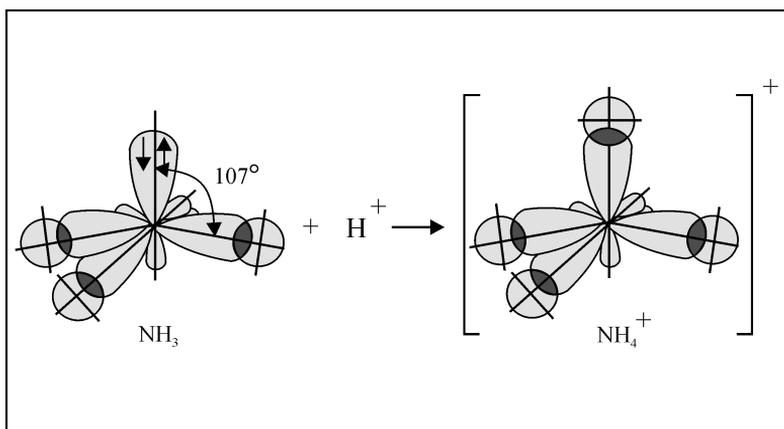
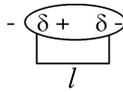


Рис. 2.10. Донорно-акцепторный механизм образования связи.
Образование иона аммония

Для атомов, образующих молекулу с ковалентной неполярной связью, $\delta = 0$, поскольку в таких молекулах распределение электронной плотности между связанными атомами абсолютно симметрично, например, H_2 , Cl_2 .

Полярность связи характеризует *электрический момент диполя*. Символ μ (мю), единица – Кл·м (кулон метр). Диполь – система из двух разноименных электрических зарядов ($\delta+$ и $\delta-$), равных по абсолютной величине :



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

где δ – эффективный заряд; l – расстояние между ядрами; μ – векторная величина (от «+» к «-»).

Чем больше отличаются электроотрицательности атомов, образующих молекулу, тем больше ее полярность и величина дипольного момента.

Ионную связь можно рассматривать как предельный случай полярной связи, для которой эффективный заряд атома близок к единице. Так, для NaCl: $\delta_{\text{Na}} = +0,8$; $\delta_{\text{Cl}} = -0,8$.

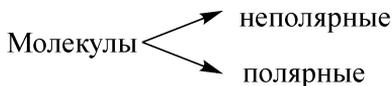
В табл. 2.3 приводятся разности электроотрицательностей атомов и вид химической связи для связей Li – F, C – Cl, Cl – Cl. Связи с разностью электроотрицательности $> 2,1$ обычно считают ионными. Но на 100 % ионной связи не существует. Таким образом, природа химической связи едина.

Таблица 2.3

**Разность электроотрицательностей и вид химической связи
для Li–F, C–Cl, Cl–Cl**

Связь	Разность электроотрицательностей	Вид химической связи
Li–F	$4,0 - 1,0 = 3,0$	Ионная
C–Cl	$3,0 - 2,6 = 0,4$	Ковалентная полярная
Cl–Cl	$3,0 - 3,0 = 0$	Ковалентная неполярная

Полярность молекулы



В 1-м случае «центры тяжести» положительных и отрицательных зарядов совпадают, во 2-м – не совпадают.

Для оценки полярности молекулы используют электрический момент диполя

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

где δ – электрический заряд; l – расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов.

Электрический момент диполя многоатомной молекулы, как векторная величина, равен геометрической сумме электрических моментов всех ее связей (рис. 2.11). Например, электрический момент диполя молекулы воды равен: $\mu = 6,17 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

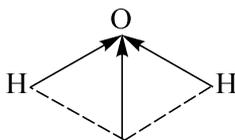


Рис. 2.11. Электрический момент диполя молекулы воды равен геометрической сумме электрических моментов всех ее связей

Молекула CO_2 . Связь между атомами $\text{C} \rightarrow \text{O}$ полярная, сама молекула неполярная. Почему? Молекула CO_2 – линейная, за счет sp -гибридизации атомных орбиталей атома углерода: $\text{O} \leftarrow \text{C} \rightarrow \text{O}$. $\mu = 0$, так как, равные по величине электрические моменты диполя связей противоположны по направлению. Для двухатомной молекулы полярность связи и молекулы совпадают, например, HCl .

Метод молекулярных орбиталей

Метод валентных связей оценивает вклад в химическую связь электронных пар, но не отдельных электронов. В связи с этим метод ВС не объясняет ряд экспериментальных данных.

Например, ионизированная молекула водорода H_2^+ (получается при бомбардировке молекул водорода электронами) имеет только один электрон. В этом случае реализуется одноэлектронная связь.

Другой пример, согласно методу ВС молекула кислорода не имеет неспаренных электронов, а результаты экспериментальных исследований магнитных свойств кислорода указывают на то, что его молекула парамагнитна (имеет неспаренные электроны).

Для объяснения этих фактов был использован другой подход – метод молекулярных орбиталей -ММО¹.

¹В создание и разработку этого метода значительный вклад внес Р. Малликен (США).

Известны различные варианты метода молекулярных орбиталей. В варианте Фока² одним из методов приближенного решения уравнения Фока является метод ЛКАО – линейных комбинаций атомных орбиталей. Согласно МОЛКАО электрон в молекуле находится на определенной молекулярной орбитали, которая описывается соответствующей волновой функцией φ – ее можно представить как линейную комбинацию соответствующих волновых функций электронов $|\Psi|$ атомов.

Линейную комбинацию АО получают сложением или вычитанием волновых функций электронов:

$$\varphi = \sum_{r=1}^n c_r \cdot \Psi_r ,$$

где r – расстояние электрона от ядра атома; C_r – коэффициент.

Величина $|\varphi|^2$ в любой точке выражает вероятность нахождения электрона в объеме dV вокруг этой точки.

Волновая функция $|\varphi_{\text{МО}}|$ соответствует достаточно близко понятию молекулярная орбиталь.

Функции $\varphi_{\text{МО}}$ являются многоцентровыми (электрон движется в поле всех ядер). Каждая молекулярная орбиталь характеризуется определенной энергией.

Каждый электрон имеет свой спин (\uparrow или \downarrow), принцип Паули и правило Гунда выполняется.

Для электронов в сложных молекулах принимают «одноэлектронное приближение», т.е. предполагается, что, когда электрон находится вблизи одного ядра, на него действуют в основном силы, обусловленные этим ядром и остальными электронами молекулы.

Энергия молекулярной орбитали является наименьшей, если достигается максимальное перекрытие АО (АО должны иметь равные или примерно равные энергии).

Если энергия АО очень низкая, то АО не участвуют в образовании МО, а электроны, находящиеся на таких орбиталях называют несвязывающими, чаще всего это $1s$ - и $2s$ - орбитали.

Несвязывающими могут быть электроны, находящиеся на орбитали, не участвующей в ЛКАО, при отсутствии других, сходных по симметрии.

²В литературе этот вариант часто называют вариант Хартри – Фока.

При взаимодействии двух АО, сходной энергии и одинаковой симметрии, образуется 2 МО, одна из которых имеет более низкую, а другая – более высокую энергию по сравнению со средней энергией взаимодействующих АО. Это достаточно наглядно демонстрирует *рис. 2.12*, учитывая волновую природу электрона (АО). Понятию связывающая МО соответствует уравнение комбинации двух волновых функций:

$$\Psi_{\text{МО(синфазная)}} = N \cdot (\Psi_1 + \Psi_2),$$

несвязывающая МО:

$$\Psi_{\text{МО(противофазная)}} = N \cdot (\Psi_1 - \Psi_2),$$

где Ψ_1 и Ψ_2 – волновые функции, которые соответствуют двум АО.

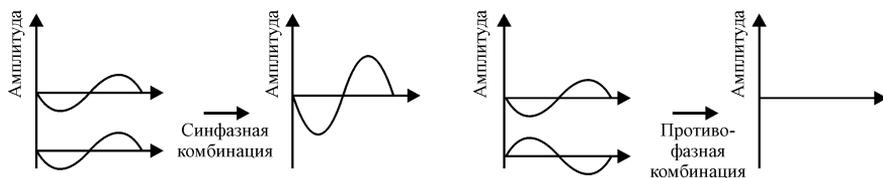


Рис. 2.12. Интерференция двух поперечных волн одинаковой амплитуды и длины может происходить как с усилением, так и с взаимным гашением колебаний

Связывающая орбиталь ($\sigma 1s$, $\sigma 2p_x$) (*рис. 2.13, а, б*) (возникает при суммировании АО) – это орбиталь, имеющая более низкую энергию. Орбиталь с энергией более высокой, чем средняя энергия взаимодействующих АО (получается при вычитании АО) – называют разрыхляющей (или антисвязывающей) ($\sigma^* 1s$, $\sigma^* 2p_x$) (*рис. 2.13, а, б*). Аналогичные рассуждения относятся и к МО π -связи (*рис. 2.13, в*).

Порядок связи, образующейся при взаимодействии всех АО в данной многоцентровой системе равен половине разности числа электронов на связывающих и разрыхляющих МО:

$$\text{порядок связи} = \frac{\text{Число электронов на связывающих МО}}{2} - \frac{\text{Число электронов на разрыхляющих МО}}{2}$$

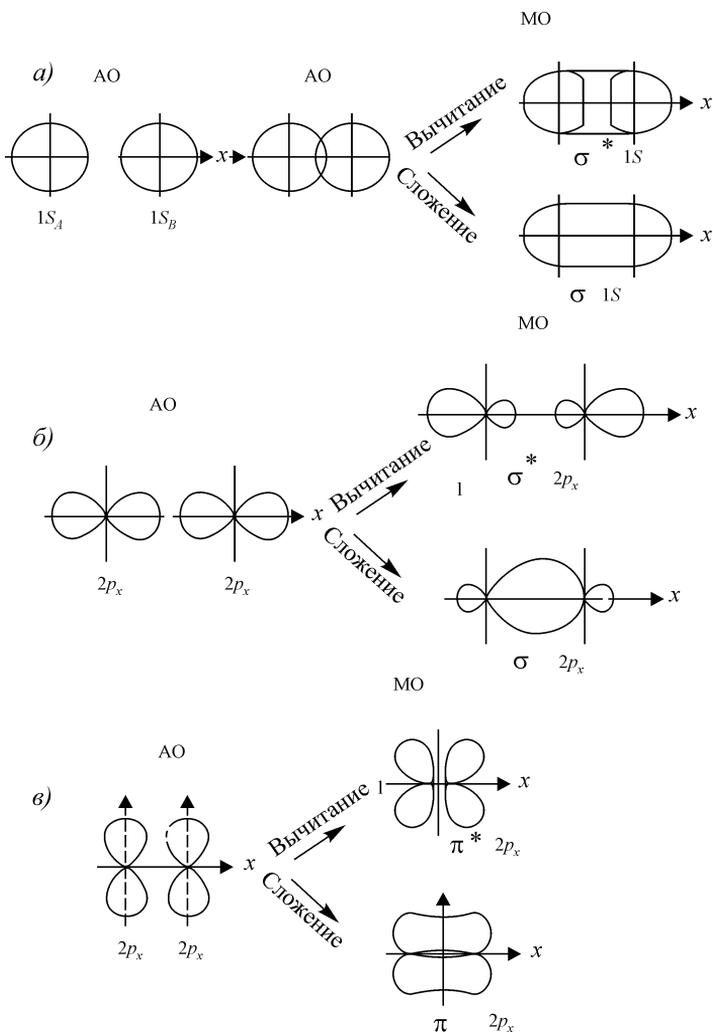
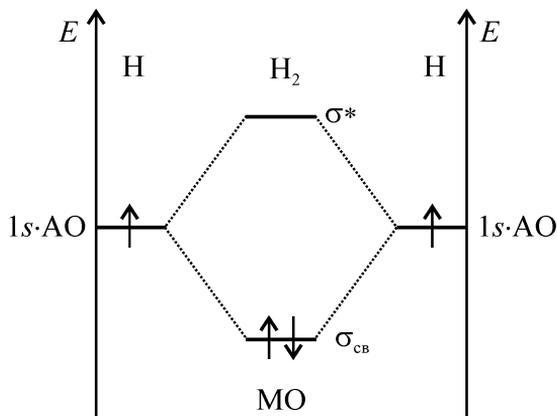


Рис. 2.13. Перекрывание АО с образованием связывающей и разрыхляющей молекулярной орбитали:

a – перекрывание s -АО с образованием связывающей ($\sigma 1s$) и разрыхляющей ($\sigma^* 1s$) МО; *б* – перекрывание p_x -АО с образованием связывающей ($\sigma 2p_x$) и разрыхляющей ($\sigma^* 2p_x$) МО; *в* – перекрывание p_z -АО с образованием связывающей ($\pi 2p_z$) и разрыхляющей ($\pi^* 2p_z$) МО

В методе МО часто используют диаграммы, представленные на *рис. 2.14*.



Примечание. Знаком (*) обозначается разрыхляющая МО.

Рис. 2.14. Диаграмма уровней энергии АО атомов Н и МО молекулы H_2

По вертикали откладывают значение энергии, причем уровни АО располагают по обе стороны от уровней молекулярных орбиталей.

Из диаграммы видно, что электроны атомарного водорода в результате взаимодействия одинаковых $1s$ АО перемещаются на (σ $1s$) связывающую орбиталь, что приводит к упрочению системы.

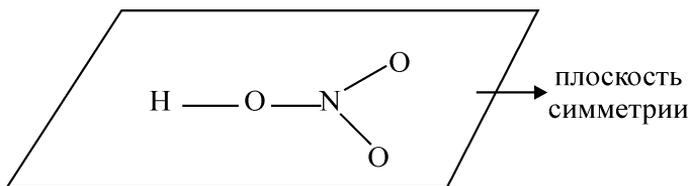
Для молекул, состоящих из различных атомов используются тот же принцип построения энергетических диаграмм молекулярных орбиталей, но учитывается электроотрицательность атомов. Атомные орбитали электроотрицательного атома принимают большее участие в формировании связывающих орбиталей и меньшее в формировании разрыхляющих.

Волновые функции электронов, образующих делокализованные π - связи находят с помощью метода Хюккеля (вариант МОЛКАО)¹.

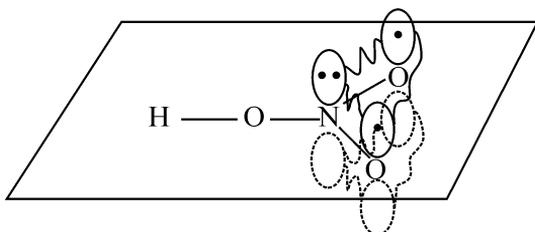
На рис. 2.15 представлена схема образования π -молекулярной орбитали в молекуле азотной кислоты. У атома азота sp^2 гибридизация АО с локализацией двух электронов на p_z - АО, не участвующей в гибридизации. Образуется единая π -молекулярная орбиталь – трехцентровая, четырехэлектронная.

¹Подробнее см. в работах [3], [6].

Строение молекулы азотной кислоты
в рамках теории МО



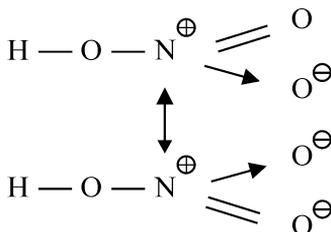
σ -связи с участием sp^2 -гибридных АО атома азота



трех-центровая, четырех-электронная π -МО

Рис. 2.15. Образование π -молекулярной орбитали
в молекуле азотной кислоты

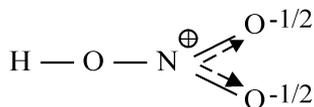
Резонанс – это один из способов описания некоторых свойств химических связей. В теории резонанса² вводят такой постулат: ни одна каноническая структура не описывает действительного состояния молекул. Для молекулы азотной кислоты можно написать две канонические структуры:



Истинное строение молекулы /«мезоформула»³:

²Теория резонанса создана американским физиком и химиком Л. Полингом.

³*mesos* – средний.



Близкое к этому понятие «мезотропия» было введено российским химиком-органиком Измаильским В.А. (1885–1973).

Концепции мезомерии и резонанса, описывающие истинное состояние электронных систем, близки между собой.

Таким образом можно видеть, что в общем и теория резонанса и метод МО приходят к примерно одинаковому описанию строения молекул.

Примеры решения задач

Задача 1. Укажите тип химической связи в молекулах КВг, СО, N₂.

Решение:

Используя таблицу относительных электроотрицательностей элементов (см. *прил. 3*) вычисляем ΔX . Вычисленные величины позволяют заключить, что в молекуле N₂ связь ковалентная неполярная ($\Delta X = 0$), в соединениях СО, КВг – ковалентная полярная с увеличением полярности или степени ионности: СО ($\Delta X = 1,0$), КВг ($\Delta X = 2$).

Задача 2. Сера образует химические связи с водородом, углеродом, бромом. Укажите, к какому из атомов происходит смещение электронной плотности.

Решение:

Используя значения относительных электроотрицательностей атомов (см. *прил. 3*), находим разности относительных электроотрицательностей серы и атомов, образующих с ней химическую связь:

$$\Delta X_{S-H} = 2,6 - 1,1 = 0,5 - \text{смещение к атому серы};$$

$$\Delta X_{S-Br} = 2,6 - 2,74 = -0,14 - \text{смещение к атому брома};$$

$$\Delta X_{S-C} = 2,6 - 2,6 = 0 - \text{смещения нет.}$$

Вопросы для самоподготовки

1. Укажите вид химической связи в следующих соединениях: RbJ, HJ, Вг₂.

2. В каких фторидах связь элемент - фтор будет более полярной: NaF, CF₄, AlF₃ (использовать таблицу относительных электроотрицательностей).

3. Почему молекула метана имеет тетраэдрическое строение?
4. Какая из связей наиболее полярна: HF, HCl, HJ?

Литература к главе 2

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2009.
2. *Бердетт Дж.* Химическая связь. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012.
3. *Глинка Н.Л.* Общая химия. М.: Юрайт, 2006.
4. *Корытин А.А., Мясоедов Е.М., Бельцова Т.Г.* Задачник по химии с ответами и решениями ко многим вопросам и задачам: Учебное пособие. Под ред. проф., докт. хим. наук В.И. Сидорова. М.: Издательство АСВ, 2010.
5. *Татевский В.М.* Строение и физико-химические свойства молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1999.
6. *Травень В.Ф.* Органическая химия: учебник для вузов: В 2 т. Т.1. М.: ИКЦ «Академкнига», 2008.
7. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2004.
8. *Сидоров В.И., Платонова Е.Е., Никифорова Т.П.* Общая химия: Учебник. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.
9. *Хаускрофт К., Констебл Э.* Современный курс общей химии. Изд-во «Мир», 2002.
10. *Gallup Gordon A.* Valence Bond Methods. Theory and applications. Cambridge University Press. 2003.

Глава 3. Взаимодействие между молекулами

3.1. Взаимодействие между молекулами.

Силы Ван-дер-Ваальса

В главе 2 говорилось о различных видах химической связи. Так, например, соединения с ионной связью в твердом состоянии – это совокупность ионов, удерживающихся вместе сильным электростатическим взаимодействием. Многие ковалентные соединения в твердом состоянии представляют собой совокупность отдельных молекул. *Внутримолекулярные* связи (т.е. связи между атомами в молекуле) достаточно прочны, *межмолекулярные* связи (т.е. связи, образованные за счет взаимодействия между молекулами, например диполь – дипольное взаимодействие, приводящее к упорядоченному расположению молекул) заметно слабее, и их легко преодолеть. В результате молекулы получают возможность двигаться независимо друг от друга, и вещество переходит из одного состояния в другое (например, из твердого состояния в жидкое).

Тщательное теоретическое и экспериментальное изучение поведения различных веществ (Ван-дер-Ваальс, 1873) показало возможность существования неионных и нековалентных по своей природе сил притяжения и отталкивания между молекулами. Такие силы имеют различное происхождение, но носят общее название сил Ван-дер-Ваальса. Существенным признаком ван-дер-ваальсовых сил является их универсальность – эти силы действуют без исключения между всеми молекулами и атомами.

В зависимости от природы системы различают три типа межмолекулярных взаимодействий: ориентационное, индукционное, дисперсионное.

Ориентационное взаимодействие проявляется только у молекул, обладающих собственным электрическим моментом диполя μ (полярные молекулы). Энергию этого взаимодействия рассчитывают по формуле:

$$E_{\text{оп}} = (2\mu^4 / 3kTr^6), \quad (3.1)$$

где T – абсолютная температура; k – постоянная Больцмана; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; r – расстояние между центрами диполей.

Как видно из формулы (3.1) энергия ориентационного взаимодействия тем больше, чем больше электрический момент диполя и чем меньше расстояние между молекулами. При повышении температуры она падает, так как тепловое движение стремится нарушить взаимную ориентацию молекул.

Индукционное взаимодействие связано с поляризацией неполярных молекул под действием окружающих электрических диполей. Энергия индукционного взаимодействия в 10–20 раз меньше энергии ориентационного и описывается уравнением:

$$E_{\text{инд}} = -(2\alpha\mu^2 / r^6), \quad (3.2)$$

где α – коэффициент поляризуемости неполярных частиц; μ – электрический момент диполя неполярных молекул. Из формулы (3.2) видно, что индукционное взаимодействие не зависит от температуры, так как наведение диполей определяется напряженностью всего поля и происходит при любой пространственной ориентации молекул.

Дисперсионное взаимодействие возникает даже между неполярными молекулами, когда вследствие пульсирующего движения электронного облака у одной из молекул на мгновение появляется электрический диполь, который оказывает индуцирующее действие на соседнюю молекулу. Используя квантово-механические расчеты, Лондон вывел уравнение для расчета дисперсионных сил:

$$E_{\text{дисп}} = -(3\alpha h\nu_0 / 4r^6), \quad (3.3)$$

где $h\nu_0$ – «нулевая» энергия¹, присущая каждому атому или молекуле при 0 К.

¹Это энергия самого нижнего колебательного уровня молекулы. С помощью квантово-механических расчетов показано, что даже при абсолютном нуле атомы в молекулах будут совершать колебательные движения, энергия которых равна $h\nu_0$, где h – постоянная Планка, $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$, ν_0 – частота собственных колебаний, величина определяемая спектроскопически. Надо отметить, что именно наличием этой энергетической составляющей обязана своим существованием остаточная энтропия вещества S_0 .

Дисперсионные силы действуют между любыми атомами или молекулами независимо от их строения. Энергия их взаимодействия возрастает с увеличением эффективных радиусов взаимодействующих микрочастиц, так как при этом растет величина поляризуемости последних. Энергия межмолекулярного притяжения в любой системе может быть достаточно удовлетворительно рассчитана суммированием энергии трех эффектов:

$$E_{\text{вз.см}} = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}}$$

Таблица 3.1

Вклад ориентационной, индукционной и дисперсионной составляющих в полную энергию межмолекулярного взаимодействия

Вещество	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл·м	Энергия, кДж/моль		
		$E_{\text{ор}}$	$E_{\text{инд}}$	$E_{\text{дисп}}$
Ar	0	0	0	8,50
CO	0,01	0,01	0	8,75
HCl	0,34	3,30	1,01	16,8
NH ₃	0,50	13,3	1,55	14,7
H ₂ O	0,61	36,3	1,92	9,00

Как видно из *табл. 3.1*, силы межмолекулярного взаимодействия характеризуются, небольшой энергией, соизмеримой с энергией теплового движения частиц, и суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия примерно на порядок меньше энергии химической связи. Силы межмолекулярного взаимодействия в отличие от сил, действующих в соединениях с ковалентными связями, характеризуются отсутствием направленности и насыщаемости, а также тем, что они проявляются на значительно больших расстояниях.

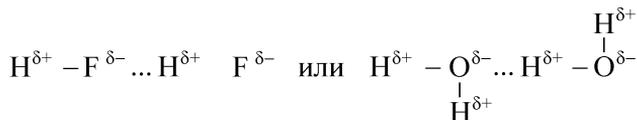
3.2. Водородная связь

Промежуточный характер между межмолекулярным взаимодействием и ковалентной связью имеет водородная связь. Энергия водородной связи составляет 8 – 40 кДж/моль, т.е. обычно больше энергии межмолекулярного взаимодействия, но значительно меньше энергии ковалентной связи. Водородная связь имеет весьма широкое распространение. Она встречается в неорганических и органических соединениях. Водородная связь иногда определяет структуру вещества и заметно влияет на физико-химические свойства.

Водородная связь может быть:

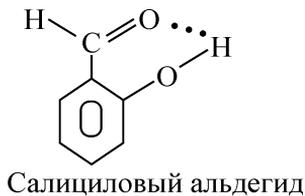
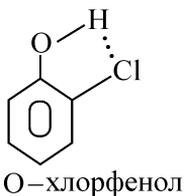
- межмолекулярная,
- внутримолекулярная.

Межмолекулярная связь возникает между молекулами, в состав которых входит водород и элемент с большой электроотрицательностью, например, фтор ($X_F^1 = 4,0$), кислород ($X_O = 3,4$), азот ($X_N = 3,0$). Водородная связь обычно обозначается тремя точками «...»:



Энергия водородной связи ниже энергии ковалентной связи. Благодаря водородным связям молекулы объединяются в сложные ассоциации молекул. Ассоциация ведет к изменению свойств. Способностью к ассоциации обладает вода², аммиак, спирты и другие соединения.

Внутримолекулярная водородная связь объединяет атомы одной и той же молекулы. Ниже приведены молекулы с внутримолекулярной водородной связью:



3.3. Комплексные соединения

При наличии у атомов одной из молекул свободной орбитали, а у атомов другой молекулы – неподеленной электронной пары, между этими молекулами может возникать взаимодействие по *донорно-акцепторному механизму*.

¹ X – это электроотрицательность по шкале Полинга (см. приложение 3).

²Наличием ассоциатов молекул за счет межмолекулярных водородных связей объясняется, например, высокая температура кипения воды.

Энергия межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия зависит от природы взаимодействующих молекул и изменяется в широких пределах: от значений, характерных для ван-дер-ваальсовых сил, до значений отвечающих обычным межатомным ковалентным связям. Например, энергия межмолекулярной донорно-акцепторной связи в комплексе $I_2 \cdot CH_3OH$ равна 8 кДж/моль, а в комплексе $HN_3 \cdot AlCl_3 - 233$ кДж/моль.

Донорно-акцепторное взаимодействие возможно как между одинаковыми, так и между разными молекулами. В первом случае возникают полимерные состояния молекул, например $(BeF_2)_n$, $(BeCl_2)_n$ и др. Во втором случае взаимодействие между разными молекулами приводит к образованию смешанных соединений, часть из которых относится к комплексным соединениям. Особенности химического строения позволяют выделить их в специальную группу.

Комплексные соединения – соединения сложного состава, состоящие из центрального атома (комплексообразователя) и связанных с ним координационным взаимодействием молекул или ионов (лигандов).

Первые комплексные соединения были получены швейцарским химиком А. Вернером, и их свойства и строение были изложены в разработанной им координационной теории. Большой вклад в развитие химии комплексных соединений внесли российские ученые Л.А. Чугаев, И.Н. Червяков и их ученики.

По координационной теории Вернера в каждом комплексном соединении различают внутреннюю и внешнюю координационные сферы.

Структура комплексных соединений

Центральный атом внутренней сферы комплексного соединения, вокруг которого группируются ионы или молекулы, называют комплексообразователем, а частицы, непосредственно связанные с комплексообразователем, – лигандами

Структура комплексов характеризуется координационным числом комплексообразователей, значение которого зависит от природы, радиуса и степени окисления центрального атома. Координационные числа разных комплексообразователей имеют значения от 2 до 12. Чаще других встречаются комплексные соединения с координационным числом комплексообразователя равным 4 или 6, затем 8 и 2.

Заряд комплекса численно равен суммарному заряду внешней сферы и противоположен ему по знаку. Комплекс с положительным зарядом называют комплексным катионом, с отрицательным зарядом – комплексным анионом, с нулевым зарядом – нейтральным комплексом. Заряд комплексообразователя равен и противоположен по знаку алгебраической сумме зарядов всех остальных ионов.

Описание комплексного соединения $K_3[Fe(CN)_6]$ можно представить следующим образом:

внутренняя сфера – ион $[Fe(CN)_6]^{3-}$, заключенный в квадратные скобки.

внешняя сфера – три положительно заряженных иона K^+

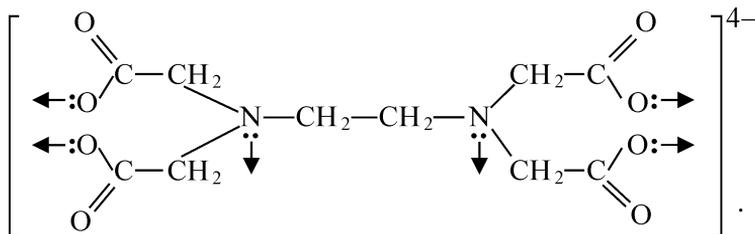
лиганды – ионы CN^-

комплексообразователь – ион железа, заряд которого равен $3+$

комплексный ион – $[Fe(CN)_6]^{3-}$, имеющий заряд равный $3-$.

Известны, однако, и такие комплексные соединения, которые не имеют внешней сферы, их внутренняя сфера состоит из нейтральных молекул лигандов и комплексообразователя со степенью окисления 0. К ним следует отнести такие электронейтральные комплексы: $[Ca(NH_3)_6]$, $[Fe(CO)_5]$, $[Xe(H_2O)_5]$ и другие.

Координационная емкость лиганда – число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплекса. Чаще всего каждый из лигандов занимает одно место в комплексе. Тогда его называют *монодентантным*. Однако лиганды могут занимать в комплексе два и более (вплоть до восьми) координационных мест за счет образования с комплексообразователем соответствующего числа химических связей. Такие лиганды называются *полидентантными*. Среди полидентантных лигандов различают би-, три-, тетра-, и т.д. лиганды. Если в комплекс входят полидентантные лиганды, то общее число лигандов в комплексе снижается, хотя число образованных комплексообразователем связей остается неизменным. Одним из наиболее важных полидентантных лигандов (гексадентантным) является анион этилендиаминтетрауксусной кислоты:



Комплексообразователи и лиганды

Комплексообразователи. Способность элемента к образованию комплексных соединений относится к важнейшим его химическим свойствам. Она зависит от строения внешнего электронного уровня атома элемента и определяется его положением в периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Как правило, комплексообразователями являются атомы или чаще ионы металлов, имеющие достаточное число свободных орбиталей. При образовании химических связей с лигандами комплексообразователи выполняют роль акцепторов. При этом если комплексообразователь представляет для химической связи s -орбитали, то образуются только σ -связи, если же p -орбитали, то σ - и π -связи, если d -орбитали, то σ - и π -связи и если p -, d - или f -орбитали, то σ - и π -связи.

Способность элементов к комплексообразованию от периода к периоду растет. Элементы первого периода участвуют в комплексообразовании только за счет $1s$ -орбиталей, второго периода – за счет s - и p -орбиталей, у элементов третьего и четвертого периодов к ним присоединяются d -орбитали, у элементов шестого и седьмого периодов – f -орбитали. Таким образом, у элементов каждого нового периода сохраняются возможности комплексообразования предыдущего периода и появляются новые возможности.

Лиганды. Лигандами в комплексных соединениях могут служить анионы F^- ; OH^- ; CN^- ; SCN^- ; NO_2^- ; CO_3^{2-} ; $C_2O_4^{2-}$ и др., нейтральные молекулы H_2O , NH_3 , CO , NO , F_2 , N_2H_4 , $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (этилендиамин) и т. д. Почти все лиганды обладают одной или несколькими неподеленными парами электронов (NH_3 , H_2O , F^- , OH^-). Иногда роль лигандов играют молекулы, не содержащие неподеленных пар электронов, но имеющие электроны, участвующие в образовании π -связи. В результате взаимодействия s - и p -орбиталей лигандов с вакантной орбиталью атома или иона комплексообразователя осуществляется σ -связь, p - и d -орбитали лигандов образуют с вакантными орбиталями атома или иона комплексообразователя π -связь. Донорные свойства лигандов реализуются за счет его s - и p -атомных орбиталей, а акцепторные – за счет вакантных p - и d -орбиталей.

Классификация комплексных соединений.

Устойчивость комплексных соединений

Комплексные соединения очень разнообразны по строению и свойствам. Системы их классификации основываются на различных

принципах. Одна из современных систем классификации делит их на четыре класса: 1 – комплексные соединения, содержащие молекулярные лиганды; 2 – комплексные соединения, содержащие ионные лиганды; 3 – циклические комплексные соединения; 4 – многоядерные комплексные соединения.

1. *Комплексные соединения, содержащие молекулярные монодентатные лиганды.* К ним относятся такие широко распространенные комплексные соединения, как аквакомплексы, аммиакаты, карбонильные комплексы металлов.

Аквакомплексами, или гидратами, называются комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы воды, например $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SO}_4]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. В водных растворах каждый ион гидратирован и представляет собой аквакомплекс преимущественно переменного состава. При кристаллизации некоторые из этих комплексов удерживают определенное число молекул воды, образуя кристаллогидраты, например $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$.

Аммиакатами называются комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы аммиака, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

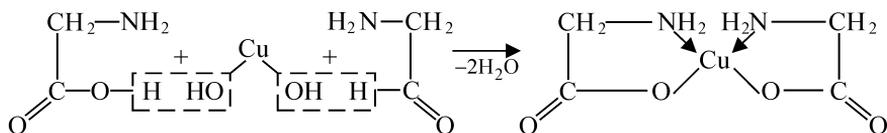
Карбонилами металлов называются комплексные соединения, в которых лигандами служат молекулы оксида углерода, например $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$, $[\text{Rh}_2(\text{CO})_8]$ и др.

2. *Комплексные соединения, содержащие ионные лиганды.* Такие комплексные соединения могут содержать в качестве лигандов анионы каких-либо кислот. Их называют ацидокомплексами. В качестве лигандов в ацидокомплексах могут быть следующие анионы: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др. К ацидокомплексам относятся соединения, называемые двойными солями, например $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$; $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$; $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (алюмокалиевые квасцы). Двойные соли можно рассматривать как соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся одинаковые анионы, но разные катионы. Химические связи в этих соединениях носят преимущественно ионный характер и поэтому в водных растворах они распадаются на отдельные ионы.

К числу ионных лигандов относится также и гидроксид-ион OH^- (гидроксокомплексы).

3. *Циклические комплексные соединения.* К наиболее важным циклическим комплексным соединениям относятся хелаты или хелатные соединения, в которых центральный атом и поли-

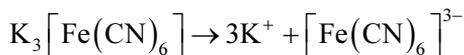
дентантный лиганд образуют цикл. Например, в реакции гидроксида меди (II) с аминокислотой (глицином) образуется нейтральный комплекс – глицинат меди:



Каждая молекула глицина использует обе функциональные группы. Одна группа может связываться с центральным атомом через азот аминогруппы по донорно-акцепторному механизму, вторая – через кислород карбоксильной группы обычной ковалентной связью. Комплексообразователь при этом оказывается как бы втянутым внутрь лиганда, охвачен связями наподобие клешней рака. Отсюда и происходит название хелат (клешни рака).

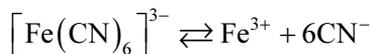
4. *Многоядерные комплексные соединения.* Распространены комплексные соединения, в которых два или несколько комплексообразователей соединены посредством лигандов. Например, в двухъядерном комплексном соединении $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ два иона Cr^{6+} (комплексообразователя) связаны посредством группы OH. Такая связующая группа называется мостиковой. В качестве мостиковых групп могут выступать все полидентантные лиганды (за исключением лигандов, образующих комплексоны¹), а также монодентантные лиганды, обладающие неподеленными электронными парами: ионы F^- , Cl^- , O^{2-} , S^{2-} , N_3^- , NH_2^- и др. К многоядерным комплексным соединениям относятся, например, изополиоксиды, такие как двухромовая кислота – $\text{H}_2[\text{O}_3\text{Cr}-\text{O}-\text{CrO}_3]$ или полиметакремниевая кислота – $\text{H}_2[-\text{O}-\text{SiO}_2\dots\text{SiO}_2-\text{O}-]$

Устойчивость комплексных соединений. Комплексные соединения при растворении ведут себя как сильные электролиты. Их водные растворы содержат только комплексные ионы и противоионы и практически не содержат молекул растворяемого вещества. Например, процесс диссоциации при растворении ферроцианида калия может быть записан по схеме:



¹Комплексоны – содержат лиганды с функциональными группами (обычно это алкилкарбокси-группы – CH_2COOH), связанные с атомом азота аминной группы.

Однако комплексные ионы являются слабыми электролитами и диссоциируют лишь в незначительной степени. Так, например, ферроцианид-ион лишь частично диссоциирует согласно следующему уравнению:



Применяя закон действия масс к процессу диссоциации комплексного иона, можно записать:

$$K_{\text{Д}} = K_{\text{н}} = a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{CN}^-}^6 / a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}$$

где a – активность иона (см. §8.5).

Константа диссоциации $K_{\text{Д}}$ комплексного иона характеризует способность распадаться на образующие его частицы и называется поэтому константой нестойкости $K_{\text{н}}$. Как и любая константа равновесия, константа нестойкости зависит только от природы комплексного иона и растворителя, а также от температуры и не зависит от активности ионов в растворе. В табл. 3.2 приведены константы нестойкости некоторых комплексных ионов при 298 °К.

Таблица 3.2

Константа нестойкости комплексных ионов

Ион	$K_{\text{н}}$	Ион	$K_{\text{н}}$	Ион	$K_{\text{н}}$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$	$2,24 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,56 \cdot 10^{-8}$
$[\text{AgBr}_2]^-$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-12}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-28}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8,0 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-34}$

Процесс распада комплексных ионов в растворе протекает многоступенчато, с последовательным отщеплением лигандов. Например, процесс диссоциации иона аммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ происходит по четырем ступеням, соответствующим отрыву одной, двух, трех и четырех молекул аммиака, причем константы диссоциации

этих процессов соответственно равны: $K_{\text{д}}^{\text{I}} = 7,2 \cdot 10^{-3}$; $K_{\text{д}}^{\text{II}} = 1,3 \cdot 10^{-3}$; $K_{\text{д}}^{\text{III}} = 3,2 \cdot 10^{-4}$; $K_{\text{д}}^{\text{IV}} = 7,1 \cdot 10^{-5}$.

Для сравнительной оценки прочности различных комплексных ионов пользуются не константой диссоциации отдельных ступеней, а константой нестойкости всего комплекса, которую определяют перемножением соответствующих констант ступенчатой диссоциации. Например, константа нестойкости иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ будет равна:

$$K_{\text{н}} = K_{\text{д}}^{\text{I}} K_{\text{д}}^{\text{II}} K_{\text{д}}^{\text{III}} K_{\text{д}}^{\text{IV}} = 2,1 \cdot 10^{-13}.$$

Прочность комплексных ионов возрастает с увеличением степени окисления металла. Прочность комплексных ионов, образованных металлами побочных подгрупп, выше, чем у металлов главных подгрупп.

Применение комплексных соединений

Комплексные соединения находят широкое применение в различных областях, в т.ч. и в строительстве. Так, например, кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 используется для ускорения твердения жидкого стекла, MgSiF_6 – для создания на поверхности бетона защитных покрытий от коррозии.

Циклические комплексные соединения на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и других аминополикарбоновых кислот, называют *комплексонами*. Комплексоны образуют прочные соединения с большинством катионов, их используют для определения содержания металлов в различных материалах (метод анализа называется комплексометрией), а также для определения жесткости воды. Комплексоны применяются для очистки воды и растворения накипи в парогенераторах, а также для удаления продуктов коррозии.

Литература к главе 3

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2009.
2. *Бердетт Дж.* Химическая связь. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012.

3. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: Юрайт, 2006.
4. Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011.
5. Корытин А.А., Мясоедов Е.М., Бельцова Т.Г. Задачник по химии с ответами и решениями ко многим вопросам и задачам: Учебное пособие. Под ред. проф., докт. хим. наук В.И. Сидорова. М.: Издательство АСВ, 2010.
6. Татевский В.М. Строение и физико-химические свойства молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1999.
7. Травень В.Ф. Органическая химия: учебник для вузов: В 2 т. Т.1. М.: ИКЦ «Академкнига», 2008.
8. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2004.
9. Сидоров В.И., Платонова Е.Е., Никифорова Т.П. Общая химия: Учебник. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.
10. Israelachvili J. Intermolecular and Surface Forces. London: Academic Press, 1985-2004.

Глава 4. Взаимодействие между частицами веществ в химических системах. Агрегатное состояние вещества

4.1. Химические системы

Совокупность частиц вещества (молекул, атомов, ионов и др.), ограниченных в объеме и изолированных от окружения, образует систему. Различают гомогенные (однофазные) и гетерогенные (разнофазные) системы (см. §6.1.) Примерами гомогенных систем являются газовые, жидкие и твердые химические системы. К гетерогенным системам следует отнести дисперсные системы, которые подробно будут изложены в §8.8.

Перечисленные системы характеризуются определенным набором значений термодинамических параметров – температуры, давления и отличаются друг от друга величиной и природой сил, действующих между частицами, а также характером движения частиц. В зависимости от условий окружающей среды и в первую очередь от температуры (T) и давления (P) различают определенное состояние вещества в химических системах.

4.2. Газовые и жидкие системы

В *газовых системах* вещество находится в газообразном состоянии и заполняет пространство равномерно, принимая форму сосуда, в котором оно находится. Существование молекул в индивидуальной форме характерно для газового состояния вещества, однако, состав молекул не всегда соответствует простейшей формуле, а как показывает определение молекулярной массы, может отвечать даже удвоенной или утроенной формуле. Поэтому существование индивидуальных простейших молекул характерно только для разжиженных газов, когда силы взаимодействия между отдельными молекулами ничтожны. Расстояние между частицами вещества в газовом состоянии значительно превышает их размеры. Кинетическая энергия молекул в этом состоянии максимальна, а энергия их взаимодействия минимальна. Главным видом движения молекул в газах является поступательное движение. Молекулы газа двигаются хаотически и распределение энергии между ними подчиняется закону распределения Больцмана:

$$n_i = A \cdot e^{\frac{-E_a}{kT}}, \quad (4.1)$$

где n_i – число молекул в системе, обладающих энергией E_a ; A – константа, характеризующая состояние системы; e – основание натурального логарифма; k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$.

Чем выше температура и ниже давление, тем более движение частиц газа независимо друг от друга. В пределе, при давлении стремящемся к нулю, становятся незначительными как взаимодействие между частицами, так и их собственный объем по сравнению с объемом занимаемым газом. Такое состояние вещества называется идеальным газом и для описания свойств многих газов при низких давлениях и сравнительно высоких температурах можно использовать уравнение Менделеева – Клапейрона:

$$pV = nRT, \quad (4.2)$$

где p – давление газа; V – объем, занимаемый газом; n – число молей идеального газа, R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314$ Дж/моль·К; T – температура, К.

При переходе к реальным газам в уравнении (4.2) необходимо вводить поправки, учитывающие как силы взаимодействия между молекулами, так и собственный их объем. С этими поправками уравнение (4.2) принимает вид (для 1 моля):

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (4.3)$$

где b – поправка на объем молекул, a – коэффициент пропорциональности, учитывающий энергию их взаимодействия. Уравнение (4.3) впервые было предложено Ван-дер-Ваальсом и называется его именем. При нагревании разреженных газовых систем до высоких температур происходит ионизация молекул и газ переходит в состояние с электронно-ионной проводимостью¹.

Жидкие системы. В жидких системах вещество находится в жидком состоянии и занимает промежуточное положение между газообразным и твердым состоянием. При охлаждении, газ конденсируется, превращаясь в жидкость, которая при дальнейшем охлаж-

¹Такое состояние называется плазменным.

дении переходит в твердое состояние. В поведении жидкостей и твердых тел есть много общего: незначительная сжимаемость, медленная диффузия частиц, поэтому жидкое и твердое состояние называют термином «конденсированное состояние вещества».

С газами жидкости сближает, прежде всего, их изотропность и текучесть: последняя обуславливает способность жидкости легко изменять внешнюю форму. Молекулы в жидкости находятся значительно ближе к друг другу, чем в газах, и удерживаются относительно друг друга силами межмолекулярного взаимодействия. Тепловое движение частиц в жидкостях и низкая вязкость их приводят, в среднем, к неупорядоченному перемещению частиц. В связи с этим жидкости обладают изотропностью, т.е. идентичностью своих свойств в любой точке объема, тождественностью свойств по любому из выбранных направлений. Соотношение между потенциальной и кинетической энергиями частиц вещества в жидких системах приблизительно одинаковы.

В жидких системах реализуется ближний порядок – число ближайших соседей у каждой молекулы и их взаимное расположение приблизительно одинаковы во всем объеме данной системы. Степень упорядоченности частиц у разных жидкостей различна. Кроме того, она изменяется при изменении температуры. При низких температурах, незначительно превышающих температуру плавления данного вещества, степень упорядоченности расположения частиц данной жидкости велика. С ростом температуры она падает, и по мере нагревания свойства жидкости все больше и больше приближаются к свойствам газовых систем. При достижении критической температуры различие между жидкими и газовыми системами исчезает.

4.3. Твердые системы

Вещество в твердых системах находится в твердом агрегатном состоянии и отличается от жидкого и газового состояний наличием собственной формы и определенного объема. Их сжимаемость чрезвычайно мала, даже при высоких давлениях.

Основным видом движения частиц является здесь их тепловое колебательное движение, поэтому вероятность пребывания частиц вблизи зафиксированных равновесных положений максимальна. Энергия взаимодействия частиц между собой значительно превышает их среднюю кинетическую энергию. Твердые вещества могут

быть в кристаллическом и аморфном состояниях. В кристаллическом состоянии внутреннее расположение частиц (атомов, молекул, ионов) характеризуется дальним порядком, т.е. регулярной повторяемостью в любом направлении трехмерного пространства.

В монокристаллах эта регулярность распространяется на весь объем твердого тела, в поликристаллических образцах имеются регулярные области – зерна, размеры которых значительно превышают расстояния между частицами¹. Расположение атомов, молекул или ионов в кристалле можно описывать на основе представления о кристаллической решетке. Кристаллическая решетка (понятие математическое) построена из повторяющихся одинаковых структурных единиц, индивидуальных для каждого кристалла. Такая структурная единица называется элементарной ячейкой. Известны 14 типов кристаллических решеток.

На рис. 4.1 показаны примеры кристаллических ячеек. В узлах кристаллической решетки (обозначены точками) расположены центры частиц.

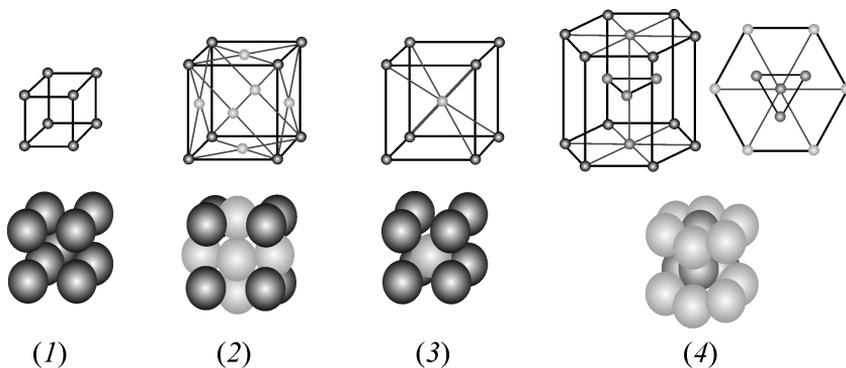


Рис. 4.1. Элементарные ячейки:

- 1 – простая кубическая; 2 – гранецентрированная кубическая;
3 – объемноцентрированная кубическая; 4 – гексагональная

В зависимости от вида частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки и характера связи между ними, различают следующие типы кристаллических решеток: ионная, молекулярная, атомная, металлическая (металлическая решетка рассматривается в разделе «Общие свойства металлов»).

¹На границах между зернами характер регулярной структуры резко меняется.

В узлах ионной решетки находятся ионы противоположных зарядов, между которыми действуют электрические силы притяжения. Во многих ионных кристаллах действуют еще дополнительно и силы взаимодействия ковалентного характера.

Тип упаковки ионного кристалла существенно зависит от соотношения размеров образующихся ионов. Например, координационное число¹, как для иона Na^+ , так и для Cl^- , в структуре хлорида натрия равно 6, т.е. вокруг каждого иона располагаются шесть ионов другого знака (рис. 4.2).

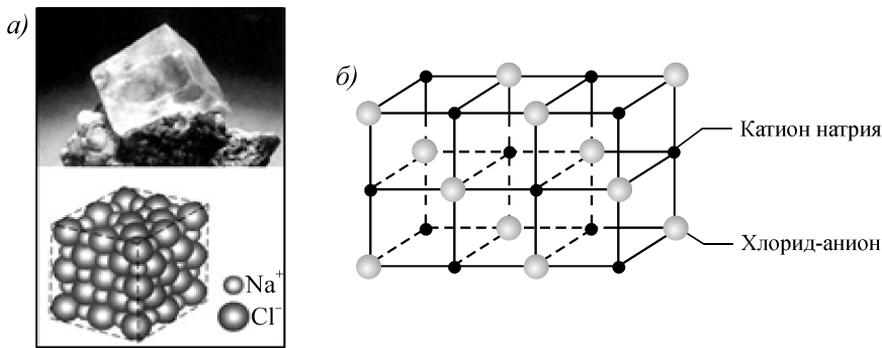


Рис. 4.2. Кристаллическая решетка (а) и элементарная ячейка (б) хлорида натрия

Ионные кристаллы имеют высокую прочность, высокие температуры и теплоты плавления.

В узлах молекулярной решетки находятся молекулы (рис. 4.3), которые связаны друг с другом слабыми межмолекулярными силами (силами Ван-дер-Ваальса, водородными связями или диполь-дипольным взаимодействием). Низкая энергия межмолекулярных связей определяет своеобразие свойств кристаллов этого типа: значительная летучесть, невысокая твердость, низкая температура плавления.

Наиболее низкую энергию кристаллической решетки² имеют вещества с неполярными молекулами, например: галогены I_2 , CO_2 ,

¹Количество частиц, непосредственно примыкающих к данной, определяют как координационное число.

²Энергия, которую необходимо затратить на разрушение данного монокристалла и удаление образующих его частиц за пределы их взаимодействия. Эту величину обычно относят к 1 моль вещества.

благородные газы. С увеличением электрического диполя молекул возрастает и энергия кристаллической решетки.

Наибольшей энергией кристаллической решетки обладают молекулярные кристаллы с водородными связями, например, NH_3 , HCl , H_2O .

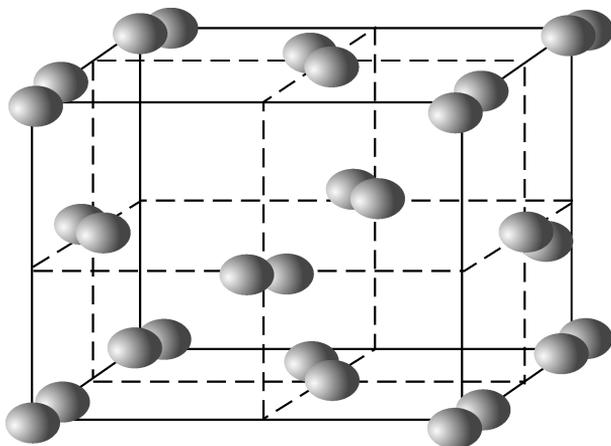


Рис. 4.3. Кристаллическая решетка йода

В узлах атомных решеток находятся атомы. Атомные кристаллы можно разделить на три типа: цепочечные структуры, слоистые структуры и каркасные структуры.

Примером веществ с цепочечной структурой являются силикаты. Силикаты построены из тетраэдрических фрагментов SiO_4^{4-} , соединенных общими атомами кислорода, например, так, как показано на *рис. 4.4*.

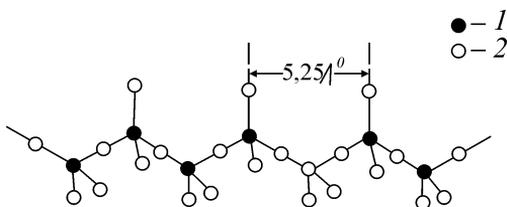


Рис. 4.4. Цепь – анион $(\text{SiO}_3^{2-})_n$:
1 – атом кремния; 2 – атом кислорода

Примером вещества со слоистой структурой является графит. Каждый его слой состоит из атомов углерода, ковалентно связанных друг с другом в правильные шестиугольники (рис. 4.5). Соседние слои удерживаются слабыми ван-дер-ваальсовыми силами.

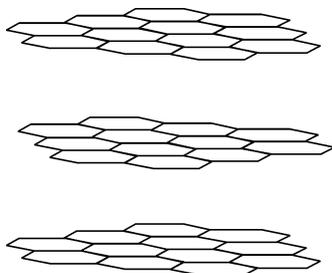


Рис. 4.5. Слоистая структура графита

Каркасную (трехмерную) структуру имеет алмаз. Каждый атом углерода ковалентно связан с четырьмя другими атомами углерода, образуя тетраэдрическую структуру (рис. 4.6).

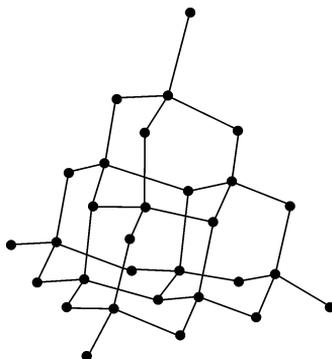


Рис. 4.6. Кристаллическая структура алмаза

Для монокристаллов характерна *анизотропия*, т.е. неодинаковость свойств (электрическая проводимость, теплопроводность, механические свойства) в разных направлениях.

Вещество, находящееся в аморфном состоянии, не имеет дальнего порядка, для него характерна *изотропность*, т.е. его свойства не зависят от направления. Типичными аморфными телами являются силикатные стекла, поэтому часто аморфное состояние называют

стеклообразным. В стеклообразном состоянии могут находиться простые вещества, оксиды, большинство органических полимеров, иногда металлы. Металлы в аморфном состоянии имеют повышенную коррозионную стойкость. Вещество в кристаллическом состоянии, в отличие от вещества в аморфном состоянии, имеет определенную температуру плавления ($T_{пл}$), при которой происходит скачкообразное изменение свойств (рис. 4.7, а). Вещество в аморфном состоянии характеризуется интервалом размягчения ($T_a - T_b$) и непрерывным изменением свойств (рис. 4.7, б).

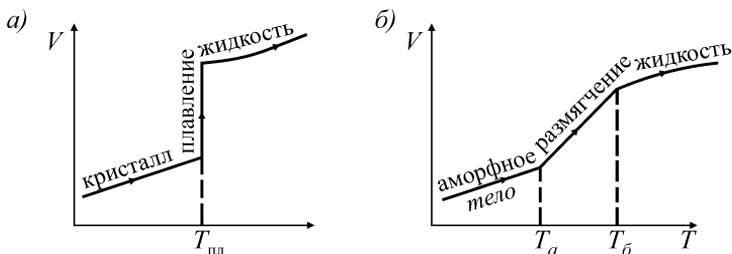


Рис. 4.7. Изменение объема (V) кристаллических (а) и аморфных (б) веществ при нагревании

В зависимости от внешних условий (температуры, давления и др.) некоторые вещества способны существовать в нескольких состояниях с различной кристаллической структурой, называемых *полиморфными модификациями*. Графит и алмаз – полиморфные модификации углерода, серое и белое олово – модификации металлического олова. Полиморфные модификации обычно обозначают буквами греческого алфавита α , β , γ , δ и т.д. в порядке повышения температурного интервала¹. Например, серое олово, устойчивое ниже $286,4^\circ\text{K}$ ($13,2^\circ\text{C}$), обозначают как $\alpha\text{-Sn}$, а белое олово, устойчивое выше этой температуры, – $\beta\text{-Sn}$.

Часто обнаруживается, что два различных вещества образуют кристаллы одинаковой формы и структуры. Такое явление называют *изоморфизмом*. Например, KCl и KBr. В кристаллической структуре

¹В обозначении полиморфных модификаций нет единообразия: в кристаллографии и минералогии первыми буквами греческого алфавита принято обозначать низкотемпературные формы; в физико-химической литературе принят обратный порядок обозначения: буква α присваивается наиболее высокотемпературной форме.

KCl хлорид-ионы могут быть замещены на бромид-ионы, а в структуре KBr бромид-ионы – на хлорид-ионы, при этом могут образовываться кристаллы состава



Следует отметить, что в реальном кристалле всегда обнаруживаются отклонения и нарушения идеального расположения атомов. Эти нарушения называются дефектами кристаллической структуры. Дефекты любого типа в кристалле оказывают влияние на его свойства. Дефекты могут повышать и понижать прочность кристалла, влиять на его твердость, электро- и теплопроводность, механические свойства. Наличие дефектов в кристаллах реагирующих веществ оказывает влияние на скорость диффузии компонентов при образовании продукта реакции, влияет на каталитическую активность твердых тел.

Литература к главе 4

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2009.
2. *Егоров-Тисменко Е.К.* Кристаллография и кристаллохимия. М.: Книжный дом «Университет», 2006.
3. *Коровин Н.В.* Общая химия. М.: Высшая школа, 2009.
4. *Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А.* Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы. М.: Экзамен, 2000.
5. *Сидоров В.И., Платонова Е.Е., Никифорова Т.П.* Общая химия. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.
6. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2004.
7. *Хаускрофт К., Констэбл Э.* Современный курс общей химии. М.: Мир, 2009.
8. Halka M., Nordstrom B. Nonmetals. Facts on File, 2010.

РАЗДЕЛ 2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Глава 5. Энергетика химических реакций. Элементы химической термодинамики

5.1. Энергетические эффекты химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия

Возможно ли химическое взаимодействие между веществами? Какова энергетика этого взаимодействия? На эти вопросы дает ответ химическая термодинамика.

Термодинамика изучает переходы энергии из одной формы в другую, энергетические эффекты, которыми сопровождаются химические и физические процессы, зависимость этих эффектов от условий процесса, возможность самопроизвольного течения процессов, их направление и условия равновесия.

Термодинамическое рассмотрение явлений, относящихся к области химии, составляет предмет *химической термодинамики*, как специального раздела физической химии.

Объектом изучения в термодинамике является система. *Термодинамической системой* называется совокупность находящихся во взаимодействии веществ, обособленная от окружающей среды¹.

Термодинамические системы могут быть классифицированы по ряду признаков. Исходя из характера взаимодействия с окружающей средой, системы подразделяют на открытые, закрытые и изолированные. *Открытая* система может обмениваться с окружающей средой веществом и энергией. В *закрытой* системе отсутствует обмен веществом с окружающей средой, но имеет место обмен энергией. В *изолированной* системе исключен обмен энергией и веществом с окружающей средой. Системой, приближающейся к изолированной, является закрытый пробкой сосуд Дьюара (термос), заполненный, например, горячей водой. К закрытой системе можно отнести тот же сосуд, но без вакуумной оболочки. В этом случае возможен теплообмен с окружающей средой, т.к. при комнатной температуре вода будет остывать. Открытой системе будет соответствовать сосуд

¹Например, цинк с разбавленной хлороводородной кислотой (в стаканчике).

без вакуумной оболочки и без пробки. В результате вода будет не только остывать, но и испаряться, что приведет к изменению энергии и массы системы.

По числу компонентов, образующих систему, различают одно-, двух-, трех- и многокомпонентные системы. Двухкомпонентные системы также называют *бинарными*, а трехкомпонентные – *тройными*.

Состояние любой термодинамической системы определяется ее химическим и фазовым составами и значениями *термодинамических параметров*. К термодинамическим параметрам относятся температура T [К], давление p [Па, атм], концентрация C [моль/л, моль/м³], массу m [г, кг], число молей n [моль], объем V [м³, л].

Состояние термодинамической системы может быть охарактеризовано также с помощью *термодинамических величин (свойств)*. В химической термодинамике одной из важнейших величин является *внутренняя энергия системы* U . Внутренняя энергия является *функцией состояния системы*. Функции состояния определяются через параметры состояния и не зависят от пути и времени процесса, приводящих систему в данное состояние.

Под внутренней энергией системы подразумевают общий ее запас, который является суммой многих составляющих, возникающих в результате различных видов движения и взаимодействия молекул, атомов и других частиц в соответствующих силовых полях¹. Абсолютная величина внутренней энергии системы не может быть определена. При термодинамическом изучении системы достаточно знать лишь изменение ее внутренней энергии ΔU при переходе из начального состояния в конечное: $\Delta U = U_2 - U_1$, где U_2 и U_1 – внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях соответственно.

Термодинамические параметры и величины подразделяют на *интенсивные*, которые не зависят от числа молей в системе (температура, давление, плотность и др.) и *экстенсивные*, которые зависят от числа молей (объем, внутренняя энергия и др.).

Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики является законом сохранения энергии применительно к процессам, которые сопровождаются совершением работы, выделением или поглощением теплоты.

¹В химических процессах обычно имеют дело с тепловой энергией.

Существуют следующие формулировки первого закона термодинамики:

- Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего (И.Г. Гесс, 1840 г.).

- Общий запас энергии в изолированной системе остается постоянным (Ю.Р. Майер и Дж.П. Джоуль, 1842 г.).

- Вся теплота, подведенная к системе, расходуется на изменение внутренней энергии и на совершение работы (Г. Гельмгольц, 1847 г.).

В любом процессе выполняется закон сохранения энергии.
Уравнение

$$Q = \Delta U + A \quad (1)$$

означает, что подводимая к системе теплота расходуется на изменение внутренней энергии ΔU и на совершение работы A над окружением. Под работой A имеют в виду работу против всех сил внешнего давления, т.е. работа, совершаемая газами против сил расширения (сжатия). Все остальные виды работ обобщены под названием полезная работа A' .

Если изучаемая система находится только под действием внешнего давления, то для условий, когда $p = const$:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V \quad (2)$$

Большинство химических реакций протекает при постоянном давлении.

Тогда равенство (1) принимает вид:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad \text{или}$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Сумме значений $U + pV$, обозначаемой буквой H , соответствует термодинамическая экстенсивная функция состояния – *энтальпия*.

Если процесс протекает при постоянном давлении ($p = const$), то теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение энтальпии системы:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Если процесс протекает при постоянном объеме ($V = const$), то теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии:

$$Q_V = (U_2 - U_1) = \Delta U \quad (3)$$

Химические реакции протекают либо с поглощением теплоты – *эндотермические*, либо с выделением – *экзотермические*.

Тепловой эффект процесса – теплота, выделенная или поглощенная термодинамической системой при протекании в ней процесса при условии, что данная система не совершает никакой работы, кроме работы расширения, объем или давление постоянны, температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ. При постоянном объеме тепловой эффект равен изменению внутренней энергии системы ΔU , при постоянном давлении – изменению энтальпии ΔH .

Тепловой эффект ΔH считают отрицательным для экзотермических процессов (рис. 5.1, а) и положительным для эндотермических (рис. 5.1, б) – для реакции: $A + B \rightarrow C + D$.

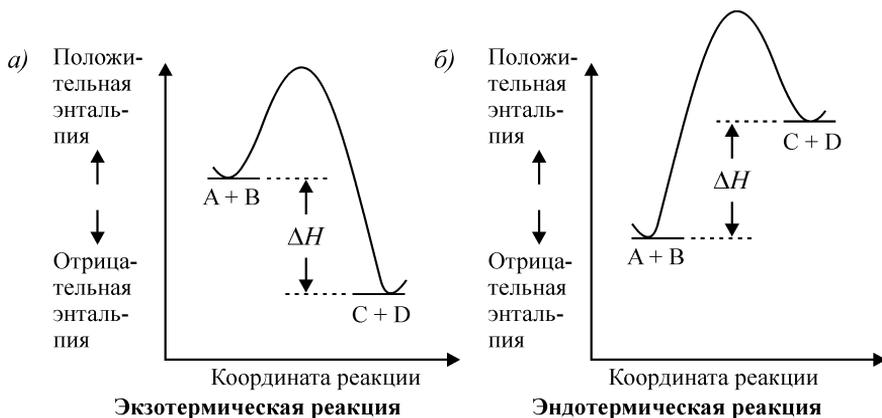


Рис. 5.1. Энтальпийная диаграмма для экзотермического (а) и эндотермического (б) процессов

В термодинамике тепловой эффект принято записывать в виде изменения энтальпии рядом с уравнением реакции:



Химические уравнения, в которых указан тепловой эффект реакции при постоянных давлении и температуре (ΔH процесса), называются *термохимическими*. Значение ΔH относят к числу моль веществ, участвующих в реакции, которое указывают стехиометрическими коэффициентами. Чтобы тепловой эффект реакции был выражен в кДж/моль одного из исходных веществ или продуктов реакции, в термохимических уравнениях допускаются дробные коэффициенты:



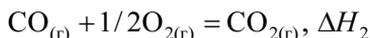
В термохимических уравнениях отмечают состояния веществ (твердое, жидкое, газообразное) с помощью буквенных индексов т, ж, г. Также указывается аллотропная модификация вещества, если существует несколько таких модификаций. Если специально не оговорено, то изменение энтальпии реакций приводится для стандартной температуры 25 °С (298,15 К) и стандартного давления 101,3 кПа.

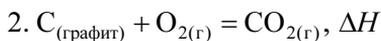
Так, запись (4) означает, что превращение 1 моль газообразного азота и 3 моль газообразного водорода в 2 моль аммиака при 25 °С и 101,3 кПа сопровождается выделением теплоты, равной $-92,4$ кДж. И запись (5) означает, что тепловой эффект реакции образования 1 моль газообразного аммиака из газообразного азота и газообразного водорода составляет $-46,2$ кДж/моль при 25 °С и 101,3 кПа.

5.2. Термохимия. Закон Гесса

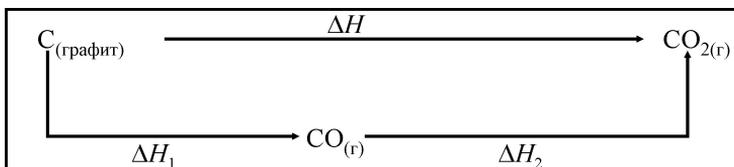
Термохимия – раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты, сопровождающие химические реакции и фазовые превращения.

В 1840 г. российский ученый Г.И. Гесс сформулировал закон, известный в термохимии как *закон Гесса*: **тепловой эффект реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода исходных веществ к продуктам реакции**. Так, например, диоксид углерода можно получить из графита двумя путями:





Эти два пути можно представить схемой:



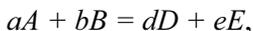
В обоих случаях начальные состояния системы и конечное состояние – одинаковы.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2,$$

если все три процесса удовлетворяют требованию $T_{\text{исх}} = T_{\text{кон}}$ и $p_{\text{исх}} = p_{\text{кон}}$.

В основе большинства термохимических расчетов лежит *следствие из закона Гесса*: **тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ.**

В общем виде уравнение реакции можно записать так:



где A и B – исходные вещества, D и E – продукты реакции, a, b, d, e – стехиометрические коэффициенты.

Тогда для данного уравнения тепловой эффект реакции равен:

$$\Delta H = [d\Delta H_f(D) + e\Delta H_f(E)] - [a\Delta H_f(A) + b\Delta H_f(B)],$$

где $-\Delta H_f(A)$, $\Delta H_f(B)$, $\Delta H_f(D)$, $\Delta H_f(E)$ – теплоты образования веществ A, B, D, E ¹.

Под теплотой (энтальпией) образования вещества обычно понимают тепловой эффект образования 1 моль вещества из соответствующих простых веществ в стандартных состояниях.

¹ ΔH_f или $\Delta H_{\text{обр}}$ (индекс f – сокращение английского слова formation – образование).

Стандартной энтальпией (теплотой) образования химического соединения $\Delta H_{\text{т,обр}}^0$ называют изменение энтальпии в процессе образования одного моль этого соединения, находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях².

В справочных таблицах приводятся стандартные энтальпии образования соединений при 298,15 К. Стандартные энтальпии образования простых веществ принимают равными нулю, если их агрегатные состояния и модификации устойчивы при стандартных условиях.

5.3. Второй закон термодинамики. Понятие об энтропии и энергии Гиббса

Тепловой эффект реакции не определяет направление процесса. Самопроизвольно могут протекать как экзотермические, так и эндотермические реакции.

Критерий самопроизвольного протекания процесса в изолированных системах ($Q = 0$, $A = 0$ – см. формулу (1)) дает второй закон термодинамики. На основе второго закона термодинамики все допускаемые первым законом термодинамики процессы могут быть разделены на самопроизвольные и несамопроизвольные. Кроме того, второй закон термодинамики устанавливает критерии равновесия в системе.

Существует более двадцати формулировок второго закона термодинамики, например:

– Невозможно сконструировать машину, которая действуя посредством кругового процесса, будет только отбирать теплоту у менее нагретого тела и переносить на горячее (Р. Клаузиус, 1850 г.) (рис. 5.2, а).

– Невозможно сконструировать машину, которая действуя посредством кругового процесса, будет только отбирать тепло у нагревателя и превращать его в эквивалентное количество работы (Т.У. Кельвин, 1851 г.) (рис. 5.2, б).

Примем в качестве основной формулировки второго закона термодинамики следующее утверждение:

²Следует различать понятия «стандартные условия» (температура 25 °С (298,15 К) и давление $p = 101,3$ кПа) и «стандартное состояние вещества» (при $p = 101,3$ кПа и любой постоянной температуре).

– Существует некоторая экстенсивная функция состояния S , называемая *энтропией*, изменение которой связано с поглощаемой теплотой и температурой системы:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T},$$

при этом знак равенства отвечает обратимым процессам, знак неравенства – необратимым (самопроизвольным) процессам.

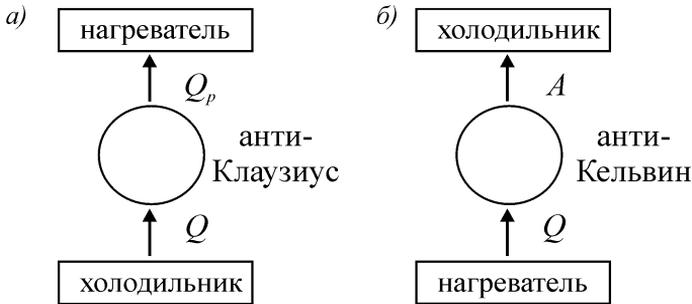


Рис. 5.2. Формулировки второго закона термодинамики:
а – Р. Клаузиуса; *б* – Т.У. Кельвина

Энтропия есть мера неупорядоченности системы. Если система получает некоторое количество теплоты при постоянной температуре, то вся теплота идет на увеличение беспорядочного, хаотического движения частиц, т.е. на увеличение энтропии. Так происходит при плавлении вещества или, например, при кипении. При кристаллизации происходит увеличение порядка, уменьшается энтропия, выделяется теплота.

Пусть 1 моль воды (H_2O) находится при комнатной температуре и атмосферном давлении. При понижении температуры до $0^\circ C$ вода замерзает, превращается в лед, следовательно $S_{H_2O_{(T)}} < S_{H_2O_{(ж)}}$.

При повышении температуры до $100^\circ C$ вода закипает, превращается в пар, следовательно $S_{H_2O_{(г)}} > S_{H_2O_{(ж)}}$.

В изолированных системах ($\Delta Q = 0$) самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются ростом энтропии системы: $\Delta S > 0$.

Т.о. второй закон термодинамики можно сформулировать следующим образом:

В изолированных системах самопроизвольно совершаются только те процессы, которые приводят к увеличению энтропии – т.о. системы эволюционируют в направлении большей вероятности.

Вполне понятно, что энтропия идеально сформированного кристалла при абсолютном нуле равна нулю – иногда это утверждение трактуется как *третий закон термодинамики*.

Американским физиком Гиббсом была введена термодинамическая экстенсивная функция состояния – свободная энергия Гиббса (обозначается буквой G). Изменение свободной энергии Гиббса учитывает и изменение энтальпии, и изменение энтропии:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔG , ΔH и ΔS – изменение соответствующих термодинамических функций в ходе реакции, протекающей при $p = const$ и температуре T .

Условием самопроизвольного течения химической реакции при заданных p и T является неравенство $\Delta G_{p,T} < 0$.

Условие $\Delta G < 0$ указывает лишь на принципиальную возможность реакции, но каков ее характер и какова ее скорость? Эти вопросы являются предметом изучения раздела химии – химической кинетики.

Примеры решения задач

Задача 1. Вычислить тепловой эффект реакции разложения карбоната магния, если известны теплоты образования:

$$\Delta H_f^\circ(\text{MgO}_{(т)}) = -602,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(г)}) = -395,4 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{MgCO}_{3(г)}) = -1113,0 \text{ кДж/моль}.$$

Решение:

Запишем уравнение реакции разложения карбоната магния:



В соответствии со следствием из закона Гесса

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_f^\circ(\text{MgO}_{(т)}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(г)}) - \Delta H_f^\circ(\text{MgCO}_{3(г)}) = \\ &= -602,0 - 395,4 + 1113,0 = 115,6 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Тепловой эффект реакции разложения $\text{MgCO}_3 = 115,6 \text{ кДж}$.

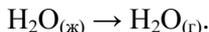
Задача 2. Вычислить тепловой эффект процесса испарения 1 моля воды при 298 К, если известны теплоты образования:

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = -241,81 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,83 \text{ кДж/моль}.$$

Решение:

Запишем уравнение реакции испарения воды:



В соответствии со следствием из закона Гесса

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - \Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = \\ &= -241,81 - (-285,83) = 44,02 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Тепловой эффект процесса испарения 1 моля воды при 298 К составляет 44,02 кДж/моль.

Вопросы для самоподготовки

1. Рассчитайте тепловой эффект реакции $\text{CaCO}_{3(\text{т})} = \text{CaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$, если известны теплоты образования веществ, участвующих в реакции:
 $\Delta H^{\circ}_f(\text{CaO}_{(\text{т})}) = -635 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393,0 \text{ кДж/моль}$,
 $\Delta H^{\circ}_f(\text{CaCO}_{3(\text{т})}) = -1207,1 \text{ кДж/моль}$.

Литература к главе 5

1. *Аблесимов Н.Е.* Сколько химий на свете? ч. 2. // Химия и жизнь. XXI век. 2009. № 6. С. 34-37.

2. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2009.

3. *Белик В.В., Киенская К.И.* Физическая и коллоидная химия: учебник. М.: Издательский центр «Академия», 2005.

4. *Глинка Н.Л.* Общая химия. М.: Юрайт, 2006.

5. *Леенсон И.А.* Элементы химической термодинамики и кинетики. Как и почему происходят химические реакции. М.: Интеллект Групп, 2010.

6. *Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002.

7. *Пригожин И.* Определено ли будущее. Ижевск: ИКИ, 2005.

8. *Сидоров В.И., Платонова Е.Е., Никифорова Т.П.* Общая химия: Учебник. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.

9. *Хаускрофт К., Констебл Э.* Современный курс общей химии. М.: Мир, 2002.

Глава 6. Химическая кинетика и равновесие

6.1. Скорость химической реакции, влияние на нее различных факторов

Химическая кинетика изучает скорости химических реакций, механизм их протекания. Основная задача химической кинетики заключается в установлении связи между скоростью химической реакции и условиями ее проведения.

Рассмотрим основные понятия, используемые в химической кинетике.

Гомогенные системы – это термодинамические системы, состоящие только из одной фазы.

Гетерогенная система состоит из нескольких различных по свойствам частей (фаз), отделенных поверхностью раздела.

Фаза – это система или часть системы, однородная во всех точках по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Каждую отдельную фазу условно можно рассматривать как самостоятельную систему, по отношению к которой все остальные фазы играют роль внешней среды.

Скорость химической реакции – изменение концентрации одного из веществ, участвующих в реакции, за единицу времени:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (6.1)$$

Уравнение 6.1 используют со знаком плюс, если скорость определяют по продукту реакции, и со знаком минус, если скорость определяют по реагенту (исходному веществу). Так, для реакций $A + B = D$ скорость химической реакции:

$$v = -\frac{\Delta C_A}{\Delta \tau} = -\frac{\Delta C_B}{\Delta \tau} = \frac{\Delta C_D}{\Delta \tau} \quad (6.2)$$

где C_A , C_B , C_D – концентрации веществ, участвующих в реакции за промежуток времени – $\Delta \tau$. При химическом взаимодействии концентрация каждого из исходных веществ уменьшается во времени, а концентрация продукта реакции возрастает: $\Delta C_A < 0$, $\Delta C_B < 0$, $\Delta C_D > 0$.

Чем меньше интервал времени $\Delta\tau$, тем ближе средняя скорость V к истинной в момент времени τ . Истинная скорость химической реакции определяется пределом, к которому стремится отношение $\frac{\Delta C}{\Delta\tau}$ при $\Delta\tau \rightarrow 0$, т.е. производной концентрации по времени:

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (6.3)$$

Для реакции: $aA + bB = dD + eE$, где a, b, d, e – стехиометрические коэффициенты, скорость химической реакции:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta C_A}{\Delta\tau} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta C_B}{\Delta\tau} = \frac{1}{d} \frac{\Delta C_D}{\Delta\tau} = \frac{1}{e} \frac{\Delta C_E}{\Delta\tau} \quad (6.4)$$

Из приведенного равенства следует, что значение скорости можно рассчитывать, если известно изменение во времени концентрации любого из веществ, составляющих систему. Однако, это верно лишь для процессов, протекающих в одну стадию. Изменения концентраций других участников реакции можно найти по соотношениям стехиометрических коэффициентов. Так, скорость рассматриваемой реакции по компоненту A :

$$v_A = -\frac{\Delta C_A}{\Delta\tau} \quad (6.5)$$

связана со скоростями по другим компонентам соотношением:

$$v = -\frac{\Delta C_A}{\Delta\tau} = -\frac{a}{b} \frac{\Delta C_B}{\Delta\tau} = \frac{a}{d} \frac{\Delta C_D}{\Delta\tau} = \frac{a}{e} \frac{\Delta C_E}{\Delta\tau} \quad (6.6)$$

Скорость химической реакции зависит от многих факторов: природы реагентов, концентрации реагирующих веществ, температуры, присутствия катализаторов и др.

Влияние концентрации на скорость реакции

Реакция между частицами (молекулами, ионами, радикалами и др.) реагирующих веществ осуществляется только при соударении частиц. При увеличении концентраций реагирующих веществ число соударений должно возрасти, а скорость увеличиться.

Вероятность одновременного осуществления независимых событий равна произведению вероятностей каждого из них.

Для того, чтобы произошло химическое взаимодействие например, для реакции



необходимо столкновение реагирующих молекул, т.е. одновременное нахождение их в заданной точке пространства. Вероятность (ω) такого нахождения для молекулы каждого из веществ прямо пропорциональна его концентрации, т.е. $\omega_A = m[A]$, $\omega_B = n[B]$ ¹, где m , n – коэффициенты пропорциональности. Отсюда общее число столкновений за единицу времени $u = \omega_A \cdot \omega_B \dots = m[A] \cdot n[B] \dots$. Но приводить к химическому взаимодействию будут не все столкновения, а лишь некоторая их доля – α^2 .

Поэтому скорость реакции $V = \alpha \cdot u = \alpha \cdot m[A] \cdot n[B]$.

Объединяя все константы α , m , n в одну (k), записываем математический вид закона действующих масс:

$$v = k[A] \cdot [B]$$

Закон действующих масс, открытый Гульдбергом и Вааге³: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции при постоянной температуре.

Для реакции:



математическое выражение закона действующих масс имеет вид:

$$v = k C_A^a \cdot C_B^b$$

или

(6.8)

$$v = k [A]^a \cdot [B]^b,$$

¹[A], [B] – концентрации веществ A и B.

² α при данных внешних условиях зависит только от природы реагирующих веществ.

³К. Гульдберг и П. Вааге – норвежские химики.

где v – скорость реакции; k – константа скорости реакции; C_A или $[A]$ – концентрация вещества A ; C_B или $[B]$ – концентрация вещества B ; a , b – стехиометрические коэффициенты.

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации реагентов называют *кинетическим уравнением*.

Константа скорости химической реакции k отражает способность исходных веществ к взаимодействию, определяется природой реагирующих веществ и зависит от температуры, присутствия катализатора, но не зависит от концентрации веществ, участвующих в реакции. При значениях $[A] = [B] = 1$ моль/л численное значение скорости равно константе скорости реакции, поэтому константу скорости реакции иногда называют *удельной скоростью реакции*.

В приведенном кинетическом уравнении (6.8) концентрации веществ A и B находятся в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции (6.7). В большинстве случаев это не соблюдается.

В общем случае для сложной реакции: $aA + bB = A_dB_b$, кинетическое уравнение записывают в виде

$$v = k C_A^p \cdot C_B^q, \quad (6.9)$$

где p – порядок реакции по веществу A ; q – порядок реакции по веществу B ; сумма $p + q$ – общий порядок реакции, который определяется экспериментально.

Кинетическое уравнение 6.9 называют основным постулатом химической кинетики.

Влияние температуры на скорость реакции

Скорость большинства химических реакций, как правило, увеличивается с повышением температуры. Именно поэтому в химической практике широко используется такой прием, как нагревание. Как показывает опыт, основное влияние температура оказывает на константу скорости. Поэтому далее при рассмотрении влияния температуры на скорость будет подразумеваться влияние температуры на константу скорости реакции.

Согласно правилу *Вант-Гоффа*: при повышении температуры на каждые 10К скорость реакции увеличивается в 2-4 раза. Правило Вант-Гоффа можно выразить соотношением:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (6.10)$$

или

$$k_{T_2} = k_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (6.11)$$

где v_{T_2} – скорость реакции при температуре T_2 ; v_{T_1} – скорость реакции при температуре T_1 ; k_{T_2} – константа скорости реакции при температуре T_2 ; k_{T_1} – константа скорости реакции при температуре T_1 ; γ – температурный коэффициент скорости химической реакции, равный 2...4. Температурный коэффициент γ показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 К.

Поскольку температура может изменяться не только на 10 К, можно записать отношение констант скоростей при любых двух температурах, выразив его через температурный коэффициент:

$$\frac{k_{T+10n}}{k_T} = \gamma^n, \quad n = \frac{T_2 - T_1}{10}$$

При этом n может быть как целым, так и дробным числом, т.е. интервал между температурами не обязательно должен быть кратным десяти.

Функциональная зависимость константы скорости химической реакции от условий ее протекания установлена шведским ученым С. Аррениусом (1889 г.) и называется *уравнение Аррениуса*:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.12)$$

где k – константа скорости; E_a – энергия активации (см. ниже); A – предэкспоненциальный множитель, который определяет долю столкновений молекул, обладающих достаточной энергией ($\geq E_a$), приводящих к продуктам; e – основание натурального логарифма; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В уравнении 6.12 A и E_a – кинетические параметры, не зависящие от температуры.

Уравнение Аррениуса в логарифмической форме имеет вид:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры, построенная в координатах $\ln k - \frac{1}{T}$, линейна (рис. 6.1).

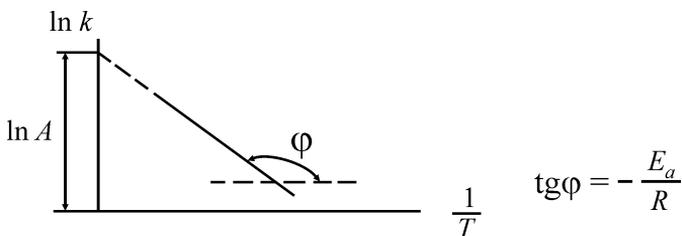


Рис. 6.1. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры

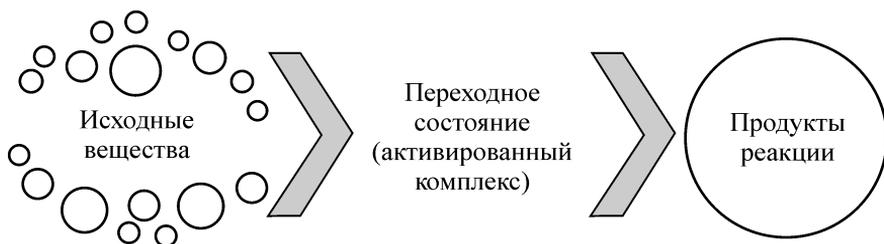
Эта зависимость позволяет определять энергию активации реакции E_a по тангенсу угла наклона прямой и предэкспоненциальный множитель A по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, когда $\frac{1}{T} = 0$.

Не все столкновения молекул заканчиваются химическим взаимодействием. К химическому взаимодействию ведут только столкновения между активными молекулами, для которых $E \geq E_a$. Но даже и в этом случае не достигается 100 %-ного взаимодействия молекул, так как не обеспечено при столкновении структурного (пространственного) соответствия реагирующих молекул, что и отражает множитель A .

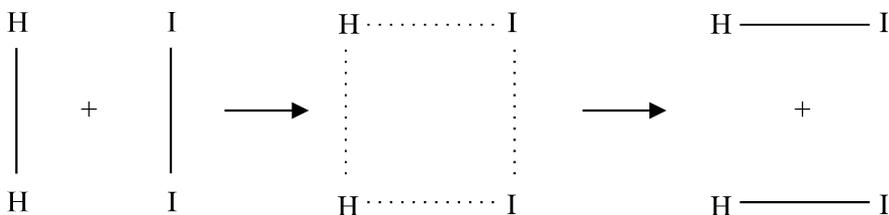
6.2. Энергия активации химических процессов

Энергия активации – это энергия, избыточная по сравнению со средней энергией молекул, необходимая для химического взаимодействия.

Ход любой реакции можно представить схемой:



Для реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$ указанная схема имеет вид:



Активированный комплекс неустойчив, это состояние не может быть отождествлено с образованием химического соединения. Образование активированного комплекса энергетически выгодно и характерно для подавляющего большинства процессов. На *рис. 6.2* представлена энергетическая диаграмма реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$.

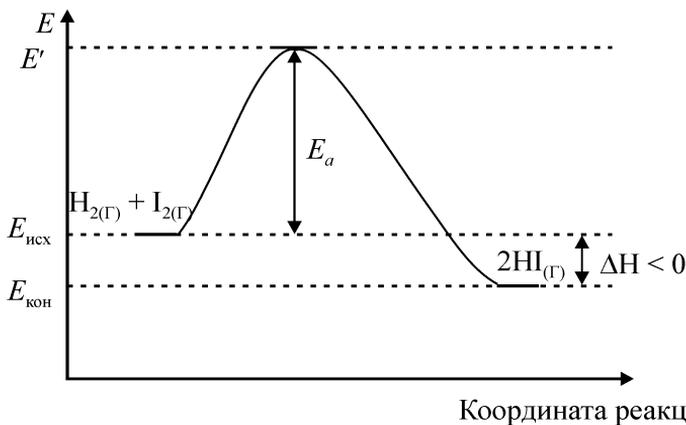


Рис. 6.2. Энергетическая диаграмма реакции образования йодоводорода

Если принять средний уровень энергии молекул исходных веществ в системе равным $E_{\text{исх}}$, а среднюю энергию переходного состояния – E' , то разность $E' - E_{\text{исх}}$ будет выражать энергию активации данной реакции E_a . По ходу реакции активированный комплекс превращается в продукт взаимодействия П. Средний уровень энергии молекул продукта реакции ниже среднего уровня энергии молекул исходных веществ. Это означает, что процесс протекает с выделением энергии ΔE (экзотермическая реакция).

Энергия активации процесса зависит от природы реагирующих веществ. Чем больше энергия активации, тем меньше скорость реакции (при равных условиях), чем меньше энергия активации, тем больше скорость реакции. Например, реакция между ионами в растворах протекает почти мгновенно: $\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$. Скорость же реакции образования аммиака: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ в стандартных условиях практически равна нулю, что связано с большим значением энергии активации. Предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса равен: $A = p \cdot z$, где p – стерический фактор, с помощью которого учитывается влияние пространственной ориентации молекул на скорость реакции; z – частотный фактор, равный числу соударений молекул в единице объема за единицу времени.

В чем же причина того, что скорость реакции является функцией температуры? Распределение молекул по энергиям в системе (распределение Максвелла-Больцмана) имеет вид, представленный на *рис. 6.3*. Максимум на кривой соответствует наиболее вероятной энергии молекул при данной температуре. Заштрихованная площадь – это доля молекул в системе с энергиями $E > E_a$. С увеличением температуры T доля молекул, энергия которых выше энергии активации, возрастает.

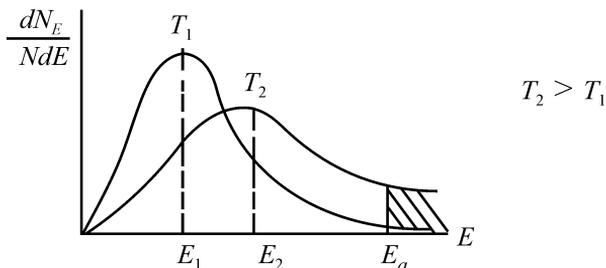


Рис. 6.3. Распределение молекул в системе по энергиям при разных температурах:

N – общее количество молекул в системе; dN_E – число молекул, имеющих энергию в интервале от E до $E + dE$.

6.3. Скорость гетерогенных процессов

Реакция в гетерогенной системе осуществляется на поверхности раздела фаз, например, горение твердого топлива, коррозия металлов. Скорость гетерогенной реакции (средняя) измеряется изменением поверхностной концентрации одного из веществ¹, участвующих в реакции, за единицу времени:

$$v = \pm \frac{\Delta C_S}{\Delta \tau} \left(\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right) \text{ или } \left(\frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \right),$$

где C_S – поверхностная концентрация.

В ходе гетерогенной реакции можно выделить три стадии:

1. Подвод реагирующего вещества к поверхности.
2. Химическая реакция на поверхности.
3. Отвод продукта реакции от поверхности.

Стадия, определяющая скорость протекания реакции, называется лимитирующей стадией. Например, в случае реакции горения угля $C_{(т)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ лимитирующей стадией является перенос вещества (подача кислорода к углю), в других случаях такой стадией может быть собственно химическая реакция. Закон действующих масс справедлив только для второй стадии. Так, например, для реакции $C_{(т)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ математический вид закона действующих масс формально имеет вид:

$$v = k \cdot [C_{(тв)}] \cdot [O_2],$$

но общая концентрация твердого вещества не влияет на скорость реакции (реакция происходит только на поверхности). На скорость гетерогенного процесса влияет только удельная поверхность S_C твердого вещества (отношение общей поверхности тела к его объему или массе):

$$v = k \cdot [O_2] \cdot S_C$$

За небольшой промежуток времени $S_C = \text{const}$, поэтому:

¹ C_s – концентрация газа или жидкости, отнесенная к единице площади поверхности, концентрация компонента, находящегося в твердой фазе, постоянна: $C_{s(T)} = \text{const}$.

$$v = k' \cdot [\text{O}_2],$$

где $k' = k \cdot S_C$.

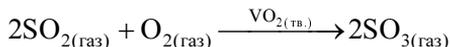
Концентрация твердых веществ не влияет на скорость гетерогенных реакций, в выражении закона действующих масс она условно принимается равной 1.

6.4. Катализ гомогенный и гетерогенный, биокатализ. Механизмы каталитических реакций

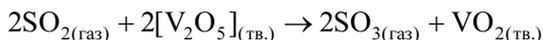
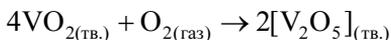
Катализатор – вещество, которое увеличивает скорость реакции, формально не расходуясь или возобновляясь в ней. *Катализ* – явление изменения скорости реакции под действием катализаторов. Реакции, идущие с участием катализаторов, называют каталитическими. Катализатором может оказаться продукт данной реакции. Такое явление называют автокатализом, а реакцию – автокаталитической.

Различают положительный и отрицательный катализ. Положительный катализ приводит к увеличению скорости реакции, отрицательный – к ее замедлению (ингибированию). Как правило, под катализом подразумевают положительный катализ. С помощью катализаторов удастся увеличить скорость некоторых реакций в огромное число раз – до 10 млрд. (10^{10}) раз. Катализаторы можно классифицировать по их физической и химической природе.

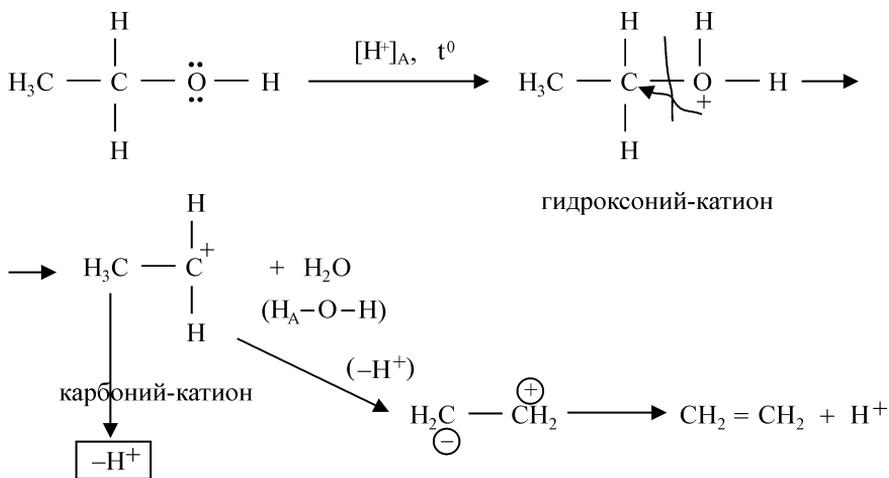
В *гетерогенном* катализе катализируемая реакция происходит на поверхности раздела между твердым телом (катализатором) и газообразной или жидкой смесью реагентов. К гетерогенному катализу относится получение оксида серы (VI) окислением оксида серы (IV) кислородом воздуха на твердом катализаторе оксиде ванадия (IV) при температуре 450 °С.



Процесс включает в себя следующие стадии:



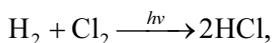
В *гомогенном* катализе реакция происходит либо в газовой смеси, либо в жидкости, где растворены как катализатор, так и реагенты. Например, реакция дегидратации этанола в присутствии серной кислоты при температуре свыше 120 °С с образованием этилена:



где H_A – условное обозначение протона серной кислоты.

В *электрокатализе* реакция происходит на поверхности электрода в контакте с раствором и под действием электрического тока. Например, электрокаталитическое окисление предельных углеводородов (C₁ – C₆) на Pt-электроде до CO₂ — сложная цепь промежуточных стадий, включающей разрыв связей C — C, C — H, хемосорбцию фрагментов исходных молекул на поверхности металла-катализатора, участие в отдельных стадиях адсорбированных молекул H₂O или частиц OH⁻ и т. п.

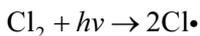
В *фотокатализе* реакция может происходить на поверхности твердого тела, в жидком растворе или в газообразной среде и стимулирует ее энергия поглощенного излучения. Например, цепная реакция образования хлороводорода из хлора и водорода:



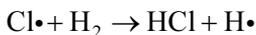
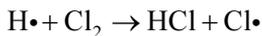
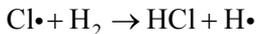
где *hν* – обозначение для кванта света.

Механизм этой реакции можно представить следующим образом.

1) Зарождение цепи:

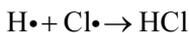


2) Продолжение цепи:

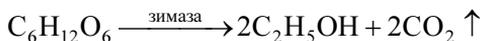


...

3) Обрыв цепи:



Ферментативный катализ осуществляется в присутствии ферментов. *Ферменты* – это катализаторы в биологических системах. Например, в организме человека – около 30 000 ферментов. Известно, что под действием зимазы - совокупности ферментов, выделяемых дрожжами, осуществляется спиртовое брожение, в процессе которого 1 молекула глюкозы превращается в 2 молекулы этанола и 2 молекулы углекислого газа:

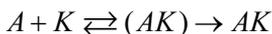


Несмотря на существующее разнообразие катализаторов и реакционных систем, общие принципы катализа едины и основаны на двух концепциях. Первая – концепция слитной (одностадийной) модели катализа. Вторая – концепция многостадийной модели катализа.

Согласно одностадийной модели катализа реакция типа $A + B \rightarrow D$ в присутствии катализатора K протекает по схеме: $A + B + K \rightarrow (ABK) \rightarrow D + K$.

Такая модель реализуется в том случае, если оба вещества A и B легко одновременно реагируют с катализатором K , образуя промежуточный комплекс (ABK) , который распадается с образованием более устойчивых продуктов реакции D и катализатора K .

Чаще протекают реакции, осуществляемые по многостадийной модели катализа, согласно которой исходные вещества последовательно взаимодействуют с катализатором, образуя на каждой стадии соответствующий промежуточный комплекс:



В соответствии с представленными химическими уравнениями промежуточное соединение AK может превратиться по обратной реакции в исходное вещество A и катализатор K или в продукт реакции D и катализатор K .

На *рис. 6.4* представлена энергетическая диаграмма реакции, осуществляемой по одностадийному (*a*) и многостадийному (*б*) механизму катализа.

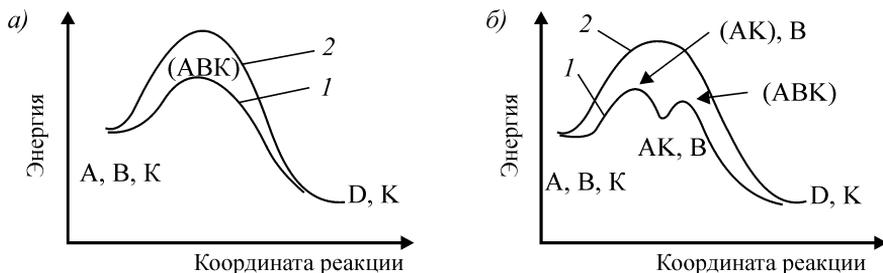
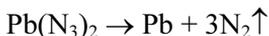


Рис. 6.4. Энергетическая диаграмма каталитической реакции (1), протекающей по одностадийному (*a*) и многостадийному (*б*) механизму, и реакция в отсутствие катализатора (2)

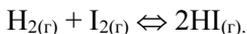
Из представленных диаграмм видно, что *любые катализаторы непосредственно участвуют в химических процессах, с их участием образуются переходные состояния, энергия активации которых меньше энергии активации процессов, протекающих в их отсутствие*, чем и объясняется ускорение реакции в присутствии катализаторов.

6.5. Химическое равновесие

Химические реакции делят на необратимые и обратимые. К необратимым относят реакции, в которых одно из исходных веществ расходуется полностью, например:



Особенность обратимых реакций состоит в том, что они не идут до конца, в системе всегда остается каждое из исходных веществ, например:



Реакцию образования йодида водорода называют прямой (\rightarrow), реакцию образования водорода и йода, т.е. разложение, называют обратной (\leftarrow). Скорость прямой реакции обозначают v_1 , скорость обратной реакции – v_2 .

Если в системе скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, состояние системы называют *химическим равновесием*. Кинетическое условие химического равновесия: $v_1 = v_2$.

Согласно закону действующих масс выражения для скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций следующие:

$$v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

$$v_2 = k_2[\text{HI}]^2$$

В состоянии химического равновесия $v_1 = v_2$, тогда $k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2$ и $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$.

Константа равновесия K – это отношение констант скоростей прямой и обратной реакций:

Тогда можно записать:

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

Химическое равновесие является равновесием динамическим. В состоянии равновесия концентрации компонентов реакции остаются неизменными и называются *равновесными концентрациями*.

В общем виде обратимая реакция выражается уравнением: $aA + bB = cC + dD$, и константа равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Константа равновесия K , так же как и константы скоростей k_1 и k_2 , зависит от природы реагентов, температуры и не зависит от концентрации реагирующих веществ в системе.

Константа равновесия определяет глубину протекания процесса. Чем больше K , тем полнее произошло взаимодействие веществ.

Здесь необходимо кратко остановиться на связи значения энергии Гиббса с направлением равновесия.

Константа равновесия может быть определена по уравнению:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p,$$

где ΔG^0 – стандартное значение энергии Гиббса; K_p – константа равновесия, выраженная через равновесные относительные парциальные давления реагирующих веществ.

Так, для реакции $dD + bB = lL + mM$, если все реагенты газообразны и их поведение подчиняется законам идеальных газов, константа равновесия может быть выражена следующим образом:

$$K_p = \frac{\bar{p}_{p,L}^l \cdot \bar{p}_{p,M}^m}{\bar{p}_{p,D}^d \cdot \bar{p}_{p,B}^b},$$

где $\bar{p}_{p,L}$, $\bar{p}_{p,M}$, $\bar{p}_{p,D}$, $\bar{p}_{p,B}$ – равновесные относительные парциальные давления соответствующих веществ; l , m , d и b – показатели степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

Если $\Delta G^0 < 0$, то $K > 1$, т.е. равновесие смещается в направлении прямой реакции и в равновесной смеси преобладают продукты реакции. Если $\Delta G^0 > 0$, то $K < 1$, равновесие смещено в сторону обрат-

ной реакции и в равновесной смеси преобладают исходные реагенты. При достижении соотношения $\Delta G^0 = 0$ наступает состояние химического равновесия и $K = 1$.

6.6. Смещение химического равновесия

Если параметры системы (температура, давление, концентрации реагентов) не изменяются, то система может находиться в состоянии равновесия неопределенно долго. Изменение хотя бы одного из этих параметров приведет к тому, что равновесие нарушится. Через некоторое время система вновь становится равновесной. Устанавливается новое равновесие, при котором равновесные концентрации всех участвующих в реакции веществ будут другими.

Смещением химического равновесия называется переход системы из одного равновесного состояния в другое.

Направление смещения равновесия определяется принципом *Ле-Шателье*: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону уменьшения этого внешнего воздействия.*

Влияние концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия

Для реакции $\text{FeCl}_3 + 3\text{KSCN} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{KCl}$ выражение константы равновесия имеет следующий вид:

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3] \cdot [\text{KCl}]^3}{[\text{FeCl}_3] \cdot [\text{KSCN}]^3}$$

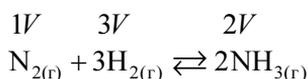
Если в данной системе, в которой установилось равновесие, увеличить концентрацию хлорида железа (III) – FeCl_3 , то должен увеличиться числитель или уменьшиться второй множитель знаменателя. Это означает, что химическое равновесие сместилось в сторону продуктов реакции.

Таким образом, увеличение концентрации одного из исходных веществ вызывает смещение равновесия в сторону уменьшения концентрации этого вещества, т.е. в сторону образования продуктов реакции.

Уменьшение концентрации одного из исходных веществ вызывает смещение равновесия в сторону увеличения его концентрации, т.е. равновесие смещается к исходным веществам. То же относится и к изменению концентраций продуктов реакции.

Влияние давления

Повышение давления смещает химическое равновесие в сторону уменьшения объема системы, а понижение давления – в сторону увеличения объема системы. Так, например, прямая реакция – реакция образования аммиака протекает с уменьшением объема газообразных веществ, а обратная реакция – с увеличением объема (V):



Поэтому повышение давления смещает равновесие в сторону образования аммиака.

Влияние температуры

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении температуры – в сторону экзотермической реакции.

В рассмотренном ранее процессе синтеза аммиака прямая реакция является экзотермической $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)}$, $\Delta H < 0$ поэтому при повышении температуры равновесие в системе смещается в сторону образования азота и водорода.

Влияние катализаторов

Катализаторы не смещают химическое равновесие, так как одинаково влияют на скорость прямой и обратной реакций, но влияют на время установления равновесия. В присутствии катализаторов равновесие наступает быстрее.

Примеры решения задач

Задача 1. Реакция между веществами A и B протекает по уравнению $2A + B = C$. Концентрация вещества A равна 6 моль/л, а вещества B – 5 моль/л, константа скорости равна $0,5 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите скорость реакции в начальный момент времени.

Решение:

Согласно закону действующих масс $V = k[A]^2[B]$. Подставив в уравнение известные величины, получим $V = 0,5 \cdot 6^2 \cdot 5 = 90,0$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$.

Скорость реакции в начальный момент времени – 90,0 моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$.

Задача 2. При 353К реакция заканчивается за 20 с. Сколько времени протекает реакция при 293К, если температурный коэффициент реакции равен 2,5?

Решение:

Скорости протекания реакции и время протекания реакции при температурах T_1 и T_2 связаны соотношением:

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

где τ_1 и τ_2 – время протекания реакции при температурах T_1 и T_2 , v_1 и v_2 – скорости реакции при температурах T_1 и T_2). Правило Вант-Гоффа можно записать в виде

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

откуда

$$\tau_1 = \tau_2 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 20 \cdot 2,5^{\frac{353 - 293}{10}} = 20 \cdot 2,5^6 = 1 \text{ ч } 21 \text{ мин } 23 \text{ с.}$$

При температуре 293К реакция заканчивается за 1 ч 21 мин 23 с.

Задача 3. Вычислите константу равновесия обратимой реакции, протекающей в гомогенной системе $A + 2B \rightleftharpoons C$, если равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции равны: $[A] = 0,3$ моль/л, $[B] = 1,1$ моль/л, $[C] = 2,1$ моль/л.

Решение:

Выражение константы равновесия для данной реакции имеет вид:

$$K = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]^2}$$

Подставим в данное выражение равновесные концентрации веществ A , B , C :

$$K = \frac{2,1}{0,3 \cdot 1,1^2} = 5,79$$

Константа равновесия равна 5,79.

Задача 4. При синтезе аммиака $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ равновесие установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[N_2] = 2,5$ моль/л, $[H_2] = 1,8$ моль/л, $[NH_3] = 3,6$ моль/л. Рассчитайте исходные концентрации азота и водорода.

Решение:

Введем обозначения: $[N_2]_{исх.}$, $[H_2]_{исх.}$ – исходные концентрации азота и водорода, $[N_2]_{равн.}$, $[H_2]_{равн.}$ – равновесные концентрации азота и водорода; $[N_2]_{изр.}$, $[H_2]_{изр.}$ – израсходованные концентрации азота и водорода.

Тогда запишем:

$$[N_2]_{исх.} = [N_2]_{равн.} + [N_2]_{изр.}$$

$$[H_2]_{исх.} = [H_2]_{равн.} + [H_2]_{изр.}$$

1 моль N_2 расходуется на образование 2 моль NH_3 .

X моль N_2 расходуется на образование 3,6 моль NH_3 .

X = 1,8 моль.

$[N_2]_{изр.} = 1,8$ моль/л.

$[N_2]_{исх.} = 2,5 + 1,8 = 4,3$ моль/л.

3 моль H_2 расходуется на образование 2 моль NH_3 . X моль H_2 расходуется на образование 3,6 моль NH_3 .

X = 5,4 моль.

$[H_2]_{изр.} = 5,4$ моль/л.

$[H_2]_{исх.} = 1,8 + 5,4 = 7,2$ моль/л.

Исходные концентрации азота и водорода равны 4,3 моль/л и 7,2 моль/л.

Задача 5. В каком направлении сместится равновесие в системе:

$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$, $\Delta H^\circ_{298} = 92,59$ кДж/моль: а) при повышении температуры, б) при увеличении давления, в) при увеличении концентрации Cl_2

Решение:

Направление, в котором смещается равновесие, определяется по принципу Ле-Шателье:

а) реакция разложения пентахлорида фосфора – PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$), следовательно, при повышении температуры равновесие сместится в сторону прямой реакции;

б) так как в данной системе разложение PCl_5 приводит к увеличению объема системы, то при повышении давления равновесие сместится в сторону обратной реакции (ведет к уменьшению объема системы);

в) при увеличении концентрации одного из продуктов реакции Cl_2 , равновесие сместится в сторону уменьшения его концентрации, т.е. в сторону обратной реакции.

Задача 6. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{г})}$, если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение:

Обозначим концентрации реагирующих веществ $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$, $[\text{SO}_3] = d$.

Согласно закону действующих масс, скорости прямой и обратной реакции до изменения объема равны: $V_1 = k_1 \cdot a^2 \cdot b$; $V_2 = k_2 \cdot d^2$.

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $[\text{SO}_2] = 3a$, $[\text{O}_2] = 3b$, $[\text{SO}_3] = 3d$. При новых концентрациях скорости прямой и обратной реакций будут равны:

$$V_1' = k_1(3a)^2 3b = 27k_1 a^2 b$$

$$V_2' = k_2(3d)^2 = 9k_2 d^2$$

Увеличение скорости прямой реакции равно:

$$\frac{V_1'}{V} = \frac{27k_1 a^2 b}{k_1 a^2 b} = 27$$

Увеличение скорости обратной реакции:

$$\frac{V_2'}{V_2} = \frac{9k_2d^2}{k_2d} = 9$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличивается в 27 раз, а обратной – в 9 раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования SO_3 .

Вопросы для самоподготовки

1. В реакции $\text{C}_{(\text{т})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$ концентрация водорода увеличена в 2 раза. Во сколько раз возрастет скорость реакции?

2. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 8 раз (температурный коэффициент реакции равен 2)?

3. При 140°C реакция заканчивается за 30 с. Сколько времени потребуется для той же реакции при 20°C , если температурный коэффициент реакции равен двум?

4. Реакция между веществами *A* и *B* протекает по уравнению $2A + B = C$. $[A] = 6$ моль/л, $[B] = 5$ моль/л. Константа скорости реакции равна $0,5 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите скорость реакции в начальный момент времени.

5. Равновесные концентрации веществ в обратимой реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ составляют: $[\text{N}_2] = 5$ моль/л, $[\text{H}_2] = 8$ моль/л, $[\text{NH}_3] = 4$ моль/л. Вычислите константу равновесия.

6. Вычислите исходные концентрации веществ, если равновесные концентрации веществ в реакции $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$ равны: $[\text{O}_2] = 0,1$ моль/л, $[\text{CO}] = 0,3$ моль/л, $[\text{CO}_2] = 0,2$ моль/л.

7. Как повлияет на равновесие реакции $\text{CaCO}_{3(\text{т})} = \text{CaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$, $\Delta H = 179$ кДж/моль: а) повышение температуры; б) повышение давления.

8. В каком направлении сместится химическое равновесие, если концентрация реагирующих веществ увеличится в 2 раза?
 $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$.

Литература к главе 6

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2009.

2. *Байрамов В.М.* Химическая кинетика и катализ. М.: Академия. 2003.
3. *Белик В.В., Киенская К.И.* Физическая и коллоидная химия: учебник. М.: Издательский центр «Академия», 2005.
4. *Глинка Н.Л.* Общая химия. М.: Юрайт, 2006.
5. *Глинка Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл-пресс, 2006.
6. *Колесников И.М.* Катализ и производство катализаторов. М.: Техника, 2004.
7. *Корытин А.А., Мясоедов Е.М., Бельцова Т.Г.* Задачник по химии с ответами и решениями ко многим вопросам и задачам: Учебное пособие. Под ред. проф., докт. хим. наук В.И. Сидорова. М.: Издательство АСВ, 2010.
8. *Леенсон И.А.* Элементы химической термодинамики и кинетики. Как и почему происходят химические реакции. М.: Интеллект Групп, 2010.
9. *Пурмаль А.П.* А, Б, В химической кинетики. М.: ИКЦ Академкнига, 2004.
10. *Сидоров В.И., Платонова Е.Е., Никифорова Т.П.* Общая химия: Учебник. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.
11. House J. Principles of Chemical Kinetics. Academic Press; 2 edition. 2007.

Глава 7. Вода

Рассмотрение реакций гидролиза солей невозможно без понимания такого сложного и важного вопроса как гидратация ионов, в практическом отношении имеющего большое значение и для химии неорганических вяжущих. Такие процессы, как коррозия бетона, коррозия металлов, протекают также под действием и при участии воды (атмосферные осадки, вода грунтовая, речная, морская и др.). Поэтому при разработке новых неорганических вяжущих, новых добавок в бетонные смеси, при обсуждении вопросов долговечности строительных (железобетонных, металлических и других конструкций) необходимо учитывать уникальные свойства воды (см. *табл. 7.1*), а также результаты научных исследований по изучению структуры жидкой воды, ее физических и химических свойств.

Вода не только самое распространенное в природе, но и единственное химическое соединение, которое в природных условиях встречается в виде трех агрегатных состояний – жидкости, твердого вещества (лед) и газа (пары воды).

Природная вода¹ находится в непрерывном взаимодействии с окружающей средой и представляет собой раствор многих веществ, в том числе солей, газов, а также веществ органического происхождения. Состав грунтовых, озерных, речных, морских вод может изменяться в зависимости от состава почв, пород, растительного мира, с которыми вода контактирует. Из газов в природной воде растворены в основном кислород, азот, углекислый газ, иногда сероводород и аммиак.

Для научных исследований применяют дистиллированную воду (с удельной электропроводностью $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), особо чистую воду (получают перегонкой в кварцевой аппаратуре), абсолютно чистую (с удельной электропроводностью $5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ – получают синтезом из H_2 и O_2).

Являясь основным компонентом той среды, в которой живет человек, а также основным компонентом организма человека, вода – одно из наиболее важных химических соединений.

¹Природная вода на 99,73 % состоит из молекул H_2^{16}O . Известны молекулы воды, состоящие из различных устойчивых изотопов: HD^{16}O , D_2^{16}O , H_2^{18}O , HD^{18}O , D_2^{18}O , H_2^{17}O , HD^{17}O , D_2^{17}O , где D – атом дейтерия. В природных водах на 1 атом D приходится 6 500–7 200 атомов H.

Аномальные свойства жидкой воды

Свойства	Сравнение с другими веществами
Теплоемкость	Наиболее высокая среди всех жидких и твердых веществ за исключением NH_3
Энтальпия плавления	Наиболее высокая
Энтальпия испарения	Наиболее высокая среди всех веществ за исключением NH_3
Тепловое расширение	Температура максимальной плотности для чистой воды равна 4°C . Температура максимальной плотности уменьшается с повышением солёности
Поверхностное натяжение	Наиболее высокое из всех жидкостей
Теплопроводность	Наиболее высокая из всех жидкостей
Прозрачность	Относительно велика
Диэлектрическая проницаемость	Для чистой воды одна из наиболее высоких (после формамида и жидкого HCN)
Растворяющая способность	Растворяет большинство веществ неорганических и органических (содержащих в молекуле функциональные группы, например, спирты, органические кислоты, сахара, амины и др.) в больших количествах

7.1. Строение и свойства

Изучение спектроскопии воды (в газовой фазе) позволило определить межъядерное расстояние O-H, которое составляет 96 нм и угол между связями, равный $104,54^\circ$.

В молекуле воды sp^3 -гибридизация атомных орбиталей у атома кислорода. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атома кислорода:



sp^3 – гибридизация

На рис. 7.1 показано перекрывание атомных орбиталей в молекуле воды, точками обозначены электроны, которые не участвуют в образовании связи, а АО, соответствующие им, испытывают «отталкивание», что, как считают, приводит к тому, что угол $\text{HOH} = 104,5^\circ$, а не $109^\circ 28'$.

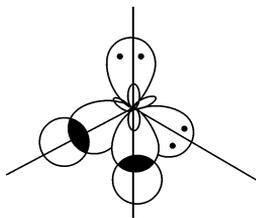


Рис. 7.1. Перекрывание атомных орбиталей при образовании молекулы воды

Молекула воды обладает электрическим моментом диполя μ , равным $6,17 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (рис. 7.2).

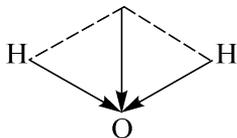


Рис. 7.2. Электрический момент диполя молекулы воды равен геометрической сумме электрических моментов всех ее связей

Следует отметить способность молекулы воды к образованию водородных связей с другими молекулами воды. Кроме того, за счет неподеленных пар электронов атома кислорода (см. рис. 7.1) молекула воды способна образовывать донорно-акцепторную связь, например, при взаимодействии с положительными ионами металлов в растворах (см. ниже).

Вода является слабым электролитом, но тем не менее в воде происходит процесс распада на ионы H^+ и OH^- ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$). Причем указанный процесс протекает непрерывно и с большой скоростью.

Агрегатные состояния и аномальные свойства воды

В твердом состоянии структура воды охарактеризована достаточно хорошо (см. рис. 7.3). Так как каждая молекула воды имеет два атома водорода и две неподеленные пары электронов у атома кислорода, то она может образовать четыре водородные связи. Такая структура, в которой каждая молекула воды окружена только четырьмя ближайшими молекулами воды достаточно рыхлая, и поэтому лед является веществом с аномально низкой плотностью. Описанная форма имеет название лед-I (плотность 900 кг/м^3) и является наиболее устойчивой при невысоких давлениях. При высоких давлениях более устойчивыми могут быть и другие кристаллические формы.

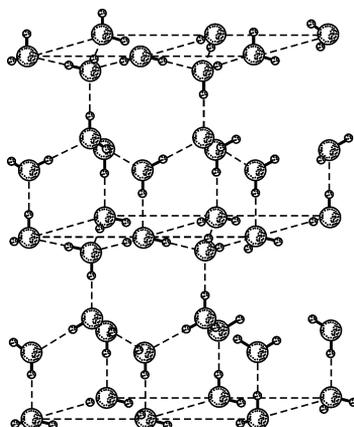


Рис. 7.3. Схема кристалла льда – следует обратить внимание на водородные связи и открытую структуру, обуславливающие низкую плотность льда. Схематически показаны молекулы, в которых крупные шарики – атомы кислорода, мелкие – атомы водорода

На *рис. 7.4* представлена диаграмма состояния воды, вся площадь разделена на три части, каждая из которых соответствует области устойчивости одного из агрегатных состояний: лед – вода – водяной пар. Разделяющие эти области линии отвечают тем условиям температуры и давления, при которых в устойчивом состоянии находятся две фазы:

- | | | |
|----------------|------------|-----------------------------------|
| Линия ОА | равновесие | жидкость \rightleftharpoons пар |
| « ОС | » | лед \rightleftharpoons жидкость |
| « ОВ | » | лед \rightleftharpoons пар |

Все три линии сходятся в точке О. При отвечающей ей температуре и давлении в устойчивом состоянии могут находиться три фазы.

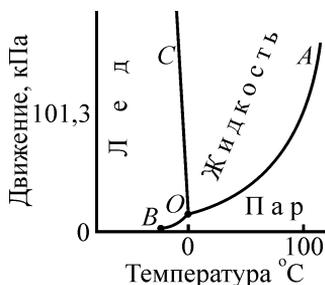


Рис. 7.4. Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений

Следует отметить аномальные точки плавления и кипения воды (рис. 7.5, а, б). На рис. 7.5, а приведены точки плавления гидридов некоторых неметаллов. При экстраполяции линии, проходящей через точки для H_2Te , H_2Se и H_2S к точке плавления воды получают ожидаемое значение $-100\text{ }^\circ\text{C}$. Однако наблюдаемое значение температуры плавления льда оказывается на $100\text{ }^\circ\text{C}$ выше. Температура плавления льда равна $0\text{ }^\circ\text{C}$. Объясняют это более высокой прочностью кристаллической решетки твердой воды по сравнению с кристаллическими решетками других гидридов, что обусловлено прежде всего значительным вкладом водородных связей.

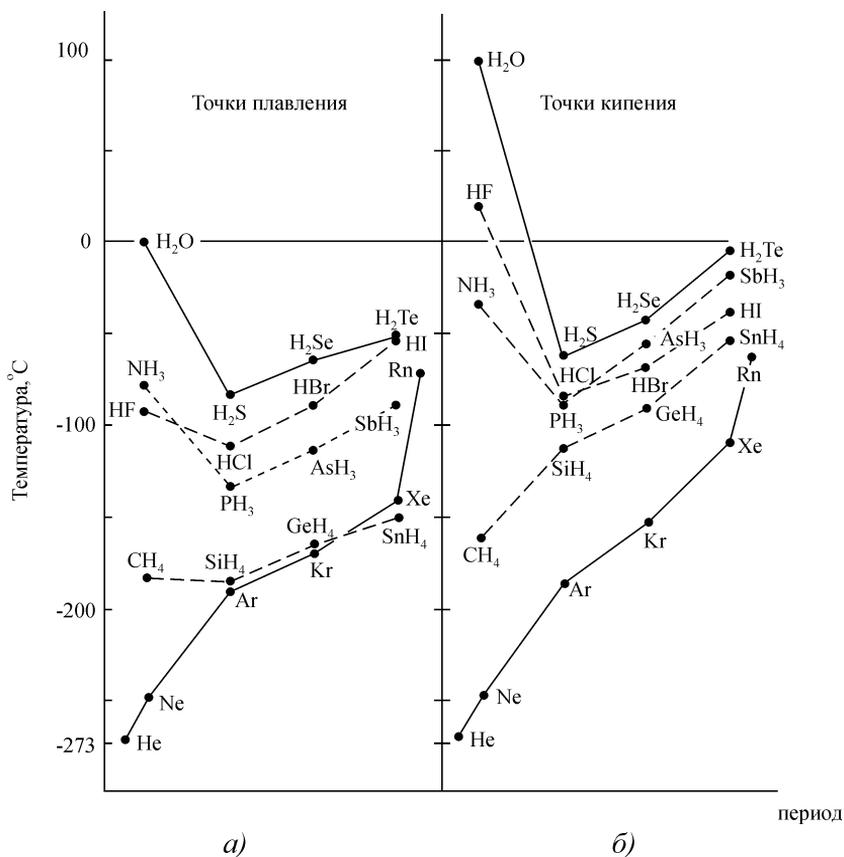


Рис. 7.5. Точки плавления и точки кипения гидридов неметаллов; на схеме видны аномально высокие значения для фтористого водорода, воды и аммиака, обусловленные образованием водородной связи

Плавление льда сопровождается поглощением теплоты. Изменение энтальпии при плавлении льда также аномально по сравнению с H_2S , H_2Se и H_2Te . При плавлении льда поглощается значительно больше теплоты (334 кДж/кг), чем это можно ожидать, сравнивая энтальпии плавления других водородных соединений той же группы элементов.

Полинг показал, что при плавлении льда разрывается не более 15 % имеющихся во льду водородных связей.

Согласно теории О.Я. Самойлова при плавлении льда «решетка разрушается частично и пустоты внутри каркаса льда заполняются молекулами воды, которые совершили трансляционное перемещение в пустоты из прежнего положения в каркасе».

В результате достигается более плотная упаковка. Поэтому плотность жидкой воды превышает плотность льда, и плавление льда сопровождается уменьшением объема (см. *рис. 7.6*). Это уменьшение объема достигает 9–10 % (давление 1 атм). Соответственно увеличение объема происходит при замерзании воды, что необходимо учитывать, например, при замораживании водонасыщенного материала, так как образующийся лед давит на стенки пор, что ведет к их разрушению и снижению прочности материала. Замерзание воды в водопроводных трубах может привести к их разрыву. С увеличением давления температура плавления льда понижается.

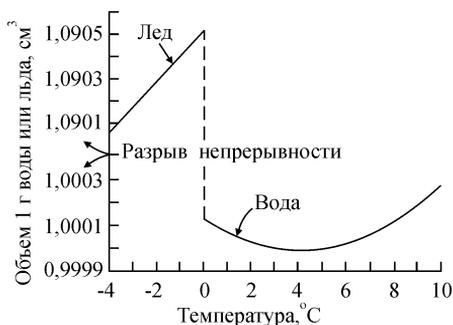


Рис. 7.6. Температурная зависимость удельных объемов льда и воды

Вода имеет наибольшую плотность (1 000 кг/м) при 4 °C. В интервале температур от 0 до 4° плотность воды увеличивается, так как продолжается разрыв водородных связей, этот эффект преобладает над тепловым расширением. При нагревании воды выше 4 °C преобладает влияние теплового движения молекул, и плотность воды уменьшается. На *рис. 7.7* показано изменение плотности воды с

изменением температуры. Повышение давления смещает максимальную плотность воды в сторону более низких температур. Так, при 50 атм максимальная плотность воды наблюдается около 0 °С. Выше 2 000 атм аномальная плотность воды исчезает.

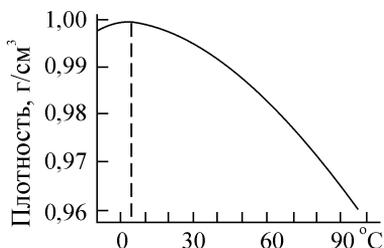


Рис. 7.7. Изменение плотности воды с температурой

Чистая вода характеризуется наибольшей из всех жидких и твердых веществ (за исключением аммиака) теплоемкостью¹, т.е. для нагревания воды требуется затратить больше тепла, чем для нагревания на то же число градусов равного по массе количества какой-либо другой жидкости или твердого тела (при охлаждении вода отдает больше тепла, чем равное количество любого твердого и жидкого вещества).

Так, в одних и тех же условиях (например, под действием солнечных лучей) вода в водоемах нагревается в 5 раз меньше, чем сухая песчаная почва на берегу², и сохранять тепло вода будет дольше, чем песок. Как и плотность, теплоемкость воды изменяется с температурой аномально (рис. 7.8).

Ранее было отмечено, что вода имеет аномальную точку кипения (рис. 7.5, б).

Температуры кипения водородных соединений элементов IV группы H_2S , H_2Se и H_2Te линейно возрастают с номером периода, в котором расположен этот элемент. Если бы подобная зависимость сохранялась у воды, то ожидаемая температура кипения ее была бы

¹Теплоемкость – отношение бесконечно малого количества теплоты (δQ), сообщенного веществу в каком-либо процессе к изменению температуры $C = \delta Q/dT$. Удельная теплоемкость – физическая величина, равная отношению истинной теплоемкости вещества к его массе; $C_m = c/m_B$.

²Удельная теплоемкость воды при 20 °С – $41,9 \cdot 10^{-2}$ Дж/(кг·К). Удельная теплоемкость песка – $8,4 \cdot 10^{-2}$ Дж/(кг·К).

≈ -90 °С. Температура кипения воды (100 °С) почти на 200 °С выше ожидаемой. Такое поведение воды объясняют особенностями структуры жидкой воды, где значителен вклад водородных связей. Энтальпия испарения жидкой воды аномально высокая 2 260 Дж/кг. В процессе испарения необходимо затратить дополнительную энергию для разрыва водородных связей в жидкой воде при отрыве отдельных её молекул (переход в газообразное состояние – пар).

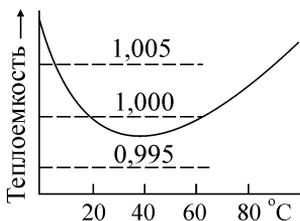


Рис. 7.8. Изменение теплоемкости воды с температурой – в относительных единицах. Max = 1,000 при 36,8 °С

Теплопроводность воды значительно больше, чем у других жидкостей – 0,63 Вт/(мК) и изменяется тоже аномально, возрастая до 150 °С и лишь затем начинает уменьшаться. Электропроводность воды очень мала, но заметно возрастает при повышении и температуры, и давления.

С изменением температуры изменяется и вязкость воды (при 20 °С равна $1,01 \cdot 10^3$ Па·с). На *рис. 7.9* приведена зависимость вязкости воды от температуры.

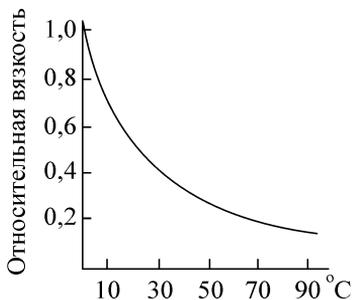


Рис. 7.9. Изменение вязкости воды с температурой

Вода характеризуется большой величиной поверхностного натяжения¹: $\sigma = 7,275 \cdot 10^{-2}$ Дж/м² при 20 °С. Для большинства чистых

¹Поверхностное натяжение – термодинамическая характеристика поверхности раздела фаз, определяемая как работа обратимого изотермического образования единицы площади поверхности раздела фаз.

жидкостей на границе с воздухом, насыщенным их парами, величина поверхностного натяжения находится в пределах $1 - 5 \cdot 10^{-2}$ Дж/м².

На *рис. 7.10* показана схема возникновения поверхностного натяжения. На молекулу *A*, находящуюся в глубине жидкости (вода), со всех сторон равномерно действуют силы межмолекулярного притяжения. Однако на поверхности жидкости эти силы оказываются несбалансированными, и вследствие этого поверхностные молекулы (*B*) испытывают действие результирующей силы, направленной внутрь жидкости. Поэтому поверхность жидкости оказывается в состоянии натяжения – она все время стремится сократиться.

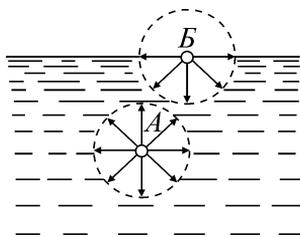


Рис. 7.10. Схема возникновения поверхностного натяжения

Под воздействием поверхностного натяжения небольшие количества воды стремятся принять шарообразную форму, соответствующую наименьшей возможной величине поверхности для данного количества вещества.

Вода смачивает стекло (мениск в стеклянной трубке вогнутый). На *рис. 7.11* представлены формы менисков. Если внутреннюю поверхность стеклянной трубки покрыть парафином, то вода не будет смачивать такую поверхность, и форма мениска изменится (*рис. 7.11, б*). Наличие кривой поверхности связано с разностью давлений: под вогнутым мениском давление жидкости (воды) меньше, чем под плоским и это ведет к тому, что в случае вогнутого мениска вода поднимается до тех пор, пока гидростатическое давление не компенсирует разности давлений.

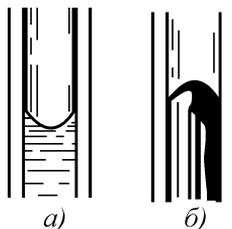


Рис. 7.11. Формы менисков

В узкой трубочке вода (смачивающая жидкость) устанавливается выше уровня в широкой трубке. Известно, что высота поднятия жидкости (воды) в капиллярной трубке тем больше, чем выше поверхностное натяжение и чем меньше радиус трубки и плотность жидкости.

Если твердый материал пронизан тонкими капиллярами и смачивается водой, то вода втягивается по капиллярам, причем на тем большую высоту, чем уже каналы. На практике капилляры имеют неправильные формы и размеры, поэтому процессы заполнения их происходят более сложно.

Когда водяной пар находится в контакте с поверхностью жидкости (воды), то по отношению к вогнутой поверхности мениска в капиллярах пар может быть насыщенным или перенасыщенным и конденсироваться на ней. Это явление называется капиллярной конденсацией и играет большую роль в перемещении влаги в пористых материалах, грунте.

Основную роль в этом явлении играет способность поверхности смачиваться водой. Гидрофильность поверхности может быть увеличена или уменьшена путем химического модифицирования поверхности.

Если к воде добавить растворимое в ней вещество и такое, которое сильно снижает поверхностное натяжение, то возможно образование устойчивых пленок и пены (пена – множество пузырьков воздуха, ограниченных тончайшей пленкой из жидкостей). В строительном производстве используют материалы, имеющие пористую структуру. В процессе изготовления таких материалов вводят добавки, способствующие пенообразованию.

При обычных условиях состояние жидкой воды является устойчивым (стабильным). Переохлажденная или перегретая вода находится в так называемом метастабильном состоянии (устойчивость легко нарушается под влиянием тех или иных воздействий).

Если воду тщательно освободить от взвешенных частиц и растворенных газов, а затем равномерно нагревать, предохраняя от встряхивания, то может быть достигнута температура значительно выше 100 °С, прежде чем вода бурно закипит. При перемешивании такой перегретой воды вскипание обычно происходит тотчас же. Практически перегрев воды удавалось доводить почти до 270 °С. При охлаждении жидкой воды до 0 °С вода не всегда замерзает, т.е. может находиться в жидком состоянии при температуре ниже температуры замерзания. Для начала кристаллизации необходимы так

называемые «центры кристаллизации». Центром кристаллизации могут быть мелкие кристаллики, посторонние пылинки, находящиеся в жидкости. Если же центров кристаллизации нет, то может произойти переохлаждение на несколько градусов. Переохлаждение чистой без каких-либо пылинок воды часто наблюдается в природе. Капельки тумана могут не замерзнуть даже при морозах, достигающих – 30 °С. Туманы, состоящие из переохлажденных капелек, опасны для самолетов: осажаясь на крыльях самолетов, они быстро образуют наросты льда.

Гидратация ионов

Представление о гидратации ионов было введено в конце 80-х годов XIX столетия И.А. Каблуковым и В.А. Кистяковским.

К.П. Мищенко дает следующее определение сольватации (гидратации) в бесконечно разбавленном растворе: «под сольватацией¹ (гидратацией) следует понимать всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролита в растворе».

Из всей совокупности изменений Г.А. Крестов выделяет взаимодействие сольватирующихся частиц (ионов) с растворителем, причем ионы прочно связывают определенное число молекул растворителя.

Бокрис указывает на «первичную» и «вторичную» гидратацию. Первичная гидратация, по Бокрису, проявляется в том, что молекулы растворителя (воды) вблизи иона совершают броуновское движение вместе с ионом как единое целое. Вторичная гидратация – это электростатическое взаимодействие молекул воды, которые не принимали участия в первичной гидратации с первично гидратированным ионом.

Самойлов различает «ближнюю» и «дальнюю» гидратацию, а сам процесс гидратации рассматривает не как связывание ионами того или иного числа молекул воды, а как действие ионов на трансляционное движение ближайших к иону молекул воды.

Бернал и Фауляр впервые указали на близость численных значений энергий гидратации ионов и соответствующих ионизационных потенциалов (т.е. растворитель, взаимодействуя с ионом, предоставляет иону недостающие ему электроны). Позднее Полинг выдвинул положение о электронейтральности гидратированного иона. В 1960

¹Сольватация – название процесса взаимодействия ионов растворённого вещества с молекулами растворителя, в случае, когда растворитель вода можно использовать термин гидратация.

году появилась работа С.И. Дракина и В.А. Михайлова, в которой механизм гидратации рассматривается следующим образом: «в растворе сольватируемый (гидратируемый) ион вместе с несколькими ближайшими молекулами образует единую систему с собственной электронной структурой ..., в ходе образования которой происходит перераспределение электронов, причем силовое поле иона почти полностью насыщается за счет электронов, поставляемых электронодонорными группами растворителя. Образующиеся при этом связи типа Me-OH_2 могут быть уподоблены координационным связям.»

Так донорно-акцепторное взаимодействие иона водорода с растворителем (гидратация) приводит к образованию (H_3O^+) – иона гидроксония. Багестер и Кулинг (1920 г.) доказали существование этого иона. Считают, что H_3O^+ также может гидратироваться с образованием H_9O_4^+ ($\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), что подтверждается экспериментальными данными.

Такая гидратная вода иногда очень прочно связана с растворенным веществом и при выделении из раствора входит в состав кристаллов. Такие кристаллические вещества, содержащие в своем составе воду, называют кристаллогидратами (в общем случае кристаллосольватами). Вода, входящая в структуру таких кристаллов, называется кристаллизационной. Состав кристаллогидратов обычно выражают, указывая при формуле вещества число молекул кристаллизационной воды, приходящейся на одну молекулу вещества, например, формула кристаллогидрата сульфата меди – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Часто одно вещество способно образовывать кристаллогидраты различного состава в зависимости от того, сколько молекул кристаллизационной воды входит в его состав. Например, нитрат хрома (III) способен образовывать несколько кристаллогидратов состава $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 7, 5, 9$.

Гидратированные ионы относят к комплексным ионам, если вода связана прочно и число молекул связанной воды отвечает координационному числу катиона.

Более сложные ионы могут вовлечь в сферу своего действия и отдаленные молекулы воды. В этом случае взаимодействие усложняется. Из-за большого размера иона может произойти значительное нарушение структуры воды.

7.2. Жесткость воды

Жесткость воды – это совокупность свойств воды, которые обусловлены содержанием в ней катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} .

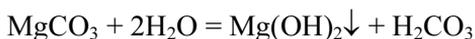
Количественно жесткость выражается суммой концентраций этих ионов. Измеряют жесткость числом ммоль-эквивалентов ионов жесткости в 1 кг воды (ммоль-экв/кг). Так как плотность воды близка к единице, жесткость можно измерять в ммоль-экв/дм³ или ммоль-экв/л.

Различают два вида жесткости воды: карбонатную (временную) и постоянную (некарбонатную). Если в воде наряду с указанными катионами присутствуют анионы HCO_3^- , то такая вода имеет карбонатную (временную) жесткость.

Временной карбонатную жесткость называют потому, что она устраняется кипячением:



или



Бурый цвет накипи указывает на содержание в воде ионов железа (II).

Если в воде наряду с указанными выше катионами присутствуют анионы SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , и др., то вода имеет постоянную (некарбонатную) жесткость.

При кипячении постоянная жесткость не устраняется, но при выпаривании на стенках сосуда образуются в виде накипи малорастворимые осадки типа CaSO_4 .

Общая жесткость (J_0) равна сумме карбонатной (J_K) и постоянной (J_{II}) жесткости.

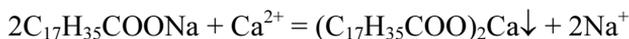
При использовании жесткой воды образуется накипь в паровых котлах, теплообменниках и т.д.

Соли MgCl_2 , CaCl_2 , MgSO_4 , содержащиеся в воде с постоянной жесткостью, вызывают коррозию стальных конструкций.

Жесткую воду нельзя использовать в некоторых производствах; например для производства бумаги, крашения тканей, в производстве полупроводников и др.

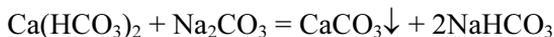
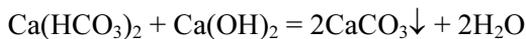
В строительной практике необходимо учитывать жесткость воды, контактирующей с бетоном, так как и $MgCl_2$, и $CaSO_4$ и $MgSO_4$ вызывают коррозию бетона (см. §10.4 неорганические вяжущие вещества).

В жесткой воде растворенные в воде соли кальция и магния препятствуют образованию мыльной пены при стирке белья или мытье рук. Мыльная пена не образуется, так как нерастворимые в воде кальциевые и магниевые соли высших карбоновых кислот выпадают в осадок, например:

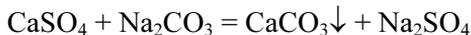


Использование жесткой воды для промышленных целей возможно в ряде случаев только после устранения жесткости (т.е. после умягчения воды).

Помимо кипячения, устранить временную жесткость можно добавлением гашеной извести ($Ca(OH)_2$) или соды (Na_2CO_3):



Добавлением соды также можно устранить и постоянную жесткость:

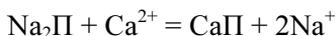


Соду можно использовать как для устранения карбонатной, так и постоянной жесткости. Известь ($Ca(OH)_2$) только для устранения карбонатной жесткости.

Если вода обладает и карбонатной, и постоянной жесткостью, то применяют известково-содовый метод.

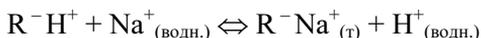
Воду можно умягчать, используя фосфат натрия – Na_3PO_4 . Более эффективным является гексаметафосфат натрия – $(NaPO_3)_6$ или $Na_6P_6O_{18}$.

В промышленности для умягчения воды используют цеолиты¹, в частности алюмосиликат натрия, пропуская воду через его слой: при этом происходит обмен катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из воды на ион Na^+ .:



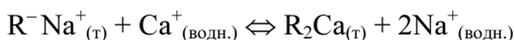
Для умягчения также используют ионообменные фильтры на основе различных полимеров, содержащих функциональные группы, например, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$. Вещества, которые способны обменивать свои ионы на катионы раствора, называются катионитами, а на анионы раствора – анионитами.

Равновесие катионного обмена можно записать в виде:



Катионит находился в форме Н-катионита, а после обмена превратился в Na-катионит.

Удаление ионов Ca^{2+} из природных вод происходит по реакции:



Примеры решения задач

Задача 1. Вычислите общую жесткость воды (ммоль-экв/л), если в 0,25 л воды содержится 0,0162 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 0,0029 г $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, 0,0111 г CaCl_2 , и 0,0095 г MgCl_2 .

Решение:

Запишем формулу для расчета общей жесткости воды:

$$\begin{aligned} \text{Ж}_0 = & \frac{m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)}{M_3(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) \cdot V} + \frac{m(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2)}{M_3(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) \cdot V} + \\ & + \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M_3(\text{CaCl}_2) \cdot V} + \frac{m(\text{MgCl}_2)}{M_3(\text{MgCl}_2) \cdot V}, \end{aligned}$$

¹Цеолиты – алюмосиликаты щелочных и щелочно-земельных металлов с общей формулой $\text{M}_x\text{O} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O})$. Упрощенно формулу $\text{Na}_2\text{O} \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O})$ можно представить как $\text{Na}_2\text{П}$.

где $M_3(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)$, $M_3(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2)$, $M_3(\text{CaCl}_2)$, $M_3(\text{MgCl}_2)$ – молярная масса эквивалентов соответствующих солей.

Вычисляем молярные массы эквивалентов солей:

$$M_3(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)}{2} = \frac{162,11}{2} = 81,05 \text{ г/моль}$$

$$M_3(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{M(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2)}{2} = \frac{146,34}{2} = 73,17 \text{ г/моль}$$

$$M_3(\text{CaCl}_2) = \frac{M(\text{CaCl}_2)}{2} = \frac{110,99}{2} = 55,49 \text{ г/моль}$$

$$M_3(\text{MgCl}_2) = \frac{M(\text{MgCl}_2)}{2} = \frac{95,21}{2} = 47,60 \text{ г/моль}$$

Тогда общая жесткость равна:

$$\begin{aligned} J_0 &= \frac{0,0162}{81,05 \cdot 0,25} + \frac{0,0029}{73,17 \cdot 0,25} + \\ &+ \frac{0,0111}{55,49 \cdot 0,25} + \frac{0,0095}{47,60 \cdot 0,25} = 2,56 \text{ ммоль-экв/л} \end{aligned}$$

Задача 2. В воде содержатся катионы и анионы в следующих концентрациях (ммоль-экв/л): $\text{Ca}^{2+} - 2,5$; $\text{Na}^+ - 1,8$; $\text{Mg}^{2+} - 0,7$; $\text{HCO}_3^- - 2,9$; $\text{Cl}^- - 1,5$; $\text{SO}_4^{2-} - 0,6$. Вычислите общую, карбонатную и постоянную жесткость.

Решение:

Ионы натрия не обуславливают жесткость воды, тогда по определению жесткости общая жесткость равна:

$$J_0 = c_{\text{Ca}^{2+}} + c_{\text{Mg}^{2+}} = 2,5 + 0,7 = 3,2 \text{ ммоль-экв/л}$$

Карбонатная жесткость – часть общей жесткости, эквивалентная содержанию HCO_3^- , т.е. $J_K = 2,9$ ммоль-экв/л.

Постоянную жесткость можно вычислить, зная общую и карбонатную жесткость:

$$J_{\text{п}} = J_0 - J_K = 3,2 - 2,9 = 0,3 \text{ ммоль-экв/л.}$$

Вопросы для самоподготовки

1. Карбонатная жесткость равна 5 ммоль/л. вычислите, какое количество $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ содержится в 5 литрах этой воды.

2. Сколько гашеной извести необходимо прибавить к 1 м³ воды, чтобы устранить временную ее жесткость, равную 7,2 ммоль-экв/л.

Литература к главе 7

1. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., 1973.

2. *Мищенко К.П., Полторацкий Т.М.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных электролитов. Л., 1968.

3. *Михайлов В.А., Дракин С.И.* О механизме сольватации ионов. Изв Сиб. отд. АН СССР. 1966. №6, с.44-46.

4. *Корытин А.А., Мясоедов Е.М., Бельцова Т.Г.* Задачник по химии с ответами и решениями ко многим вопросам и задачам: Учебное пособие. Под ред. проф., докт. хим. наук В.И. Сидорова. М.: Издательство АСВ, 2010.

5. *Рассадин Ю.П.* Вода обыкновенная и необыкновенная. М.: Галерея СТО, 2008.

6. *Сидоров В.И., Платонова Е.Е., Никифорова Т.П.* Общая химия: Учебник. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.

7. *Стехин А.А., Яковлева Г.В.* Структурированная вода. Нелинейные эффекты. М.: ЛКИ, 2008.

8. *Фримантл М.* Химия в действии: В 2-х частях. Ч.2. М.: Издательство «Мир», 1998.

9. *Brovchenlo I., Oleinikova A.* Interfacial and Confined Water. Elsevier. 2008.

10. *Hanslmeier A.* Water in the Universe. Springer Science+Business Media, 2011.

РАЗДЕЛ 3. РАСТВОРЫ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Глава 8. Общие свойства растворов

8.1. Общая характеристика растворов. Физические и химические процессы при растворении

Растворы – это гомогенные многокомпонентные системы, термодинамически устойчивые. Гомогенность обеспечивается равномерным распределением каждого компонента в массе другого в виде молекул, атомов, ионов и любых агрегатированных частиц, которые могут фиксироваться как индивидуальные (для подчёркнутого существует общее понятие – формульные единицы).

Компонент – химическое вещество, которое может быть выделено из данной системы и количество которого можно менять (хотя бы в некоторых пределах) независимо от других.

Один¹ из компонентов раствора считается растворителем, остальные – растворенными веществами.

Растворителем обычно называют вещество, существующее в том же агрегатном состоянии, что и раствор. Если растворитель и растворенное вещество находятся в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считают то вещество, которого больше.

Растворы могут быть классифицированы по агрегатному состоянию – твердые (например, сплавы металлов), жидкие (гомогенные смеси газов, жидкостей и твердых веществ с жидкостями) и газообразные (газовые смеси, например воздух).

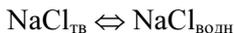
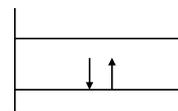
Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы. Большинство химических реакций протекают в жидких растворах, так как в них создаются условия (гомогенная среда, ориентационная доступность реагирующих частиц и прочее), благоприятные для химического взаимодействия.

Концентрация – физическая величина, определяющая количественный состав раствора.

Растворимость – способность вещества растворяться в данном растворителе. Растворимость данного вещества равна его концен-

¹В растворах может использоваться и смесь растворителей.

трации в насыщенном растворе. *Насыщенный* раствор – это раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой растворяемого вещества в данных условиях (если растворяемое вещество – твердое):



Раствор, в котором растворенного вещества содержится меньше, чем в насыщенном растворе, называется *ненасыщенным*.

Раствор, в котором растворенного вещества содержится больше, чем в насыщенном в тех же условиях, называется *пересыщенным*. Пересыщенные растворы представляют собой неустойчивые неравновесные системы, для которых характерен самопроизвольный переход в равновесное состояние. При этом выделяется избыток растворенного вещества в виде осадка, а раствор становится насыщенным.

Раствор, насыщенный при одной температуре, может стать ненасыщенным при другой. Коэффициент растворимости – число г. растворенного вещества в насыщенном растворе, приходящееся на 100 г. растворителя при данной температуре (*табл. 8.1*).

Таблица 8.1

Растворимость некоторых веществ в воде при 20°C

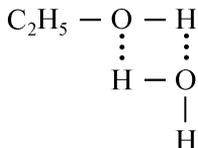
Вещество	Растворимость (г) на 100 г. H ₂ O
Глюкоза C ₆ H ₁₂ O ₆	200
NaCl	36
CaCO ₃	0,0013

Некоторые закономерности растворимости веществ

1. «Подобное растворяется в подобном». Вещества с одинаковым характером связей имеют большую тенденцию к взаимной растворимости. неполярные вещества хорошо растворимы в неполярных растворителях, а полярные и ионные вещества хорошо растворимы в полярных растворителях. Например, I₂ (неполярная ковалентная связь, $\mu = 0$), в неполярном растворителе (в бензоле – C₆H₆, $\mu = 0$) растворяется больше, чем в воде ($\mu = 6,17 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

Вода – полярный растворитель – хороший растворитель для соединений с ионным характером связи, например, NaCl.

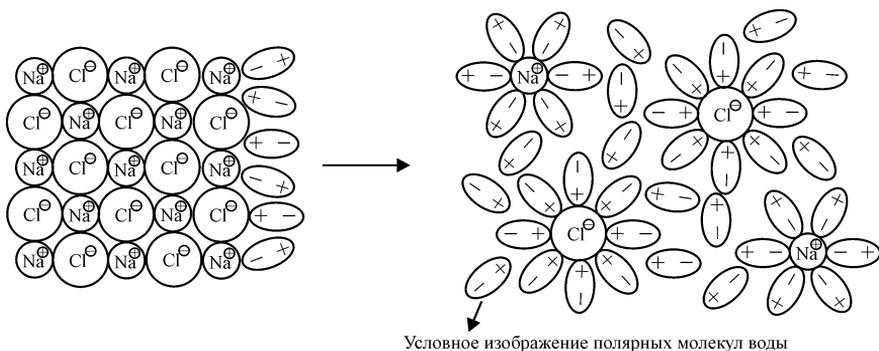
2. Очень высокая растворимость веществ часто обусловлена образованием с растворителем водородных связей или донорно-акцепторных. Например, при растворении этанола в воде возникают водородные связи между растворителем и растворенным веществом:



3. Растворимость твердых веществ в воде и других жидких растворителях практически не зависит от давления, так как с изменением давления в растворе $\Delta V_p \approx 0$ (объем системы изменяется незначительно).

4. Растворимость твердых веществ с повышением температуры в большинстве случаев возрастает. Почему? Растворение кристалла NaCl в воде можно представить следующей схемой:

Растворение кристаллов NaCl в воде



Основные процессы:

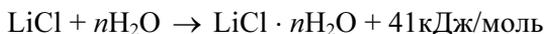
1) разрушение кристаллической решетки – эндотермический процесс $\Delta H_1 > 0$;

2) гидратация ионов – экзотермический процесс $\Delta H_2 < 0$;

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Для большинства твердых веществ ΔH_1 значительно, растворение – эндотермический процесс. Поэтому повышение температуры должно приводить к увеличению растворимости. Хотя это и не всегда так, поскольку величина и знак суммарного теплового эффекта растворения зависит от соотношения ΔH_1 и ΔH_2 .

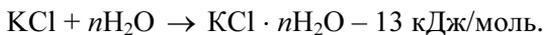
Например, энергия кристаллической решетки LiCl составляет 842 кДж/моль, а теплота гидратации ионов, составляющих кристалл – 882,8 кДж/моль. Разность между этими величинами $882,8 - 842,0 = 41$ кДж/моль и объясняет экзотермичность процесса растворения хлорида лития:



$$\Delta H_{\text{раств}} = -41 \text{ кДж/моль}$$

В этом случае растворимость LiCl с повышением температуры должна падать.

Растворение хлорида калия, энергия кристаллической решетки которого составляет 703 кДж/моль: теплота гидратации ионов калия и хлора равна 690 кДж/моль. $\Delta H_{\text{раств.}} = 13$ кДж/моль:



Процесс растворения в этом случае эндотермичен, и растворимость KCl с ростом температуры возрастает. Изменение тепловых эффектов подтверждает химическую (гидратную) теорию Д.И. Менделеева, предложенную в 1867 г. Экспериментальное доказательство – существование гидратированных солей.

5. Жидкости могут растворяться одна в другой неограниченно (вода – этанол) или ограниченно (вода – анилин). Во втором случае с повышением температуры взаимная растворимость увеличивается до тех пор, пока не будет, если она существует, достигнута температура, при которой обе жидкости смешиваются в любых пропорциях.

6. Растворимость газов в воде и других растворителях является экзотермическим процессом за счет сольватации молекул, и согласно принципу Ле-Шателье растворимость газов с повышением температуры уменьшается. Повышение давления приводит к увеличению растворимости газа, так как при этом происходит уменьшение объема системы ($\Delta V < 0$).

Закон Генри (1803 г.): растворимость газа при постоянной температуре пропорциональна давлению этого газа над раствором. Этот закон с хорошей точностью соблюдается только при сравнительно низких давлениях и малых концентрациях раствора, а также, если газ химически не взаимодействует с растворителем.

8.2. Способы выражения концентрации растворов

1. Массовая доля $\omega(B)$ – это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m}$$

где $m(B)$ – масса растворенного вещества, г; m – масса раствора, г.

Массовую долю растворенного вещества обычно выражают в долях единицы или в процентах. Например, $\omega(\text{NaCl}) = 0,05$ или 5 %-ный раствор NaCl. Это означает, что в растворе массой 100 г содержится 5 г соли и 95 г воды.

2. Молярная концентрация или молярность $C_M(B)$, Это отношение количества растворенного вещества в молях к объему раствора:

$$C_M(B) = \frac{n(B)}{V}$$

где $n(B)$ – число моль растворенного вещества; V – объем раствора, выраженный в литрах.

$C_M(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л или 0,1 М раствор HCl или $[\text{HCl}] = 0,1$ моль/л. 1М – одномолярный раствор, 0,1М – децимолярный, 0,01М – сантимольярный раствор.

3. Молярная концентрация эквивалентов вещества (нормальность) $C_3(B)$:

$$C_3(B) = \frac{n_3(B)}{V}$$

где $n_3(B)$ – количество эквивалентов вещества; V – объем раствора в литрах; единица – моль/л, сокращенное обозначение единицы – «н»
Например, $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л, а $C_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/л (2н).

4. Моляльность раствора $C_m(B)$ – это число молей растворенного вещества, содержащееся в 1 000 г растворителя:

$$C_m(B) = \frac{n(B)}{m_{\text{раств}}}$$

где $n(B)$ – количество молей вещества; $m_{\text{раств}}$ – масса растворителя, 1 000 г. Единица – моль/1 000 г. В отличие от молярной концентрации моляльность не зависит от температуры.

5. Мольная доля N_i – это отношение количества вещества одного из компонентов раствора к общему количеству вещества всех компонентов раствора:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

где n_1 – число моль растворителя; n_2 – число моль растворенного вещества; N_2 – мольная доля растворенного вещества.

6. Титр раствора T . Это масса вещества, содержащаяся в одном кубическом сантиметре раствора:

$$T = \frac{m(B)}{V}$$

где $m(B)$ – масса вещества, г; V – объем раствора, мл.

$T(\text{HCl}) = 0,02$ г/мл, т.е. в 1 мл раствора содержится 0,02 г HCl.

8.3. Понятие об идеальных растворах. Коллигативные свойства растворов

Идеальным называется раствор, в котором силы межмолекулярного взаимодействия отдельных компонентов (например, А – А, В – В, А – В) одинаковы, и между компонентами нет химического взаимодействия. Образование такого раствора сопровождается нулевым эффектом $\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$ ¹. Свойства идеальных растворов определяются только его концентрацией. Из реальных растворов по своим свойствам могут приближаться к идеальным лишь *бесконечно*

¹Идеальный раствор – это такой раствор, где не меняется число и характер формульных единиц до и после растворения.

разбавленные растворы неэлектролитов, в которых отсутствуют ионы, отсутствует ионная проводимость. Бесконечно разбавленным называется такой раствор, в котором концентрация растворенного вещества очень мала по сравнению с концентрацией растворителя. В бесконечно разбавленных растворах молекулы растворенного вещества окружены большим числом молекул растворителя. Поэтому взаимодействие между молекулами растворенного вещества отсутствует. При постоянной температуре при добавлении в такой раствор растворителя практически не происходит изменения энтальпии.

Коллигативные свойства растворов – это изменение свойств растворителя при добавлении к нему растворимого вещества. Эти свойства зависят только от концентрации частиц растворенного вещества, но не зависят от химической природы составляющих его веществ.

Какие это свойства?

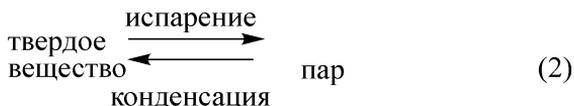
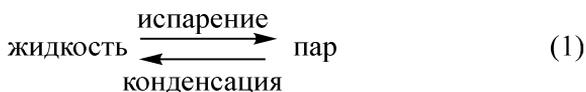
- 1) понижение давления пара растворителя над раствором;
- 2) повышение температуры кипения раствора;
- 3) понижение температуры замерзания раствора;
- 4) осмотическое давление разбавленных растворов.

Ниже все эти свойства рассматриваются только по отношению к идеальным растворам, содержащим нелетучие растворимые вещества, т.е. давление пара которых пренебрежимо мало¹.

8.4. Свойства растворов неэлектролитов²

Понижение давления пара растворителя над раствором.

Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое можно представить схемой:



¹Свойства растворов, образующихся при добавлении к растворителю летучего растворимого вещества в данном учебнике не рассматриваются.

²Указанные растворы рассматриваются как идеальные

Давление насыщенного пара над жидкостью при данной температуре является величиной постоянной. Испарение – эндотермический процесс. Повышение температуры согласно принципу Ле-Шателье смещает равновесие между жидкостью и ее паром (1), в связи с чем давление пара увеличивается (рис. 8.1., кривая ОА).

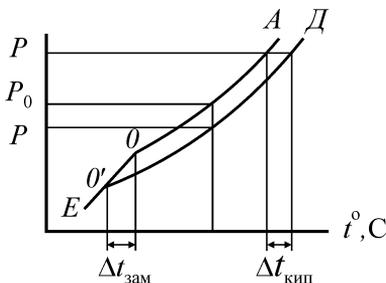


Рис. 8.1. Кривые давления насыщенного пара чистого растворителя (ЕОА) и над раствором (ЕО'Д):

ОА – давление пара чистого растворителя; О'Д – давление пара растворителя над раствором; ОЕ – давление пара растворителя в твердом состоянии над растворителем; ЕО' – давление пара растворителя в твердом состоянии над раствором

При температуре кипения давление пара равно внешнему давлению, при температуре замерзания давление пара над веществом в жидком и твердом состояниях одинаково.

Если в жидкости растворено какое-либо нелетучее вещество, то давление пара над ней понижается (рис. 8.1., кривая О'Д) тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества, так как уменьшается концентрация растворителя на единицу поверхности, с которой происходит испарение (часть поверхности занята молекулами растворенного вещества). Можно записать формулу:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2,$$

где P_0 – давление пара над чистым растворителем; P – давление пара над раствором; N_2 – мольная доля растворенного вещества.

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

где n_1 – число моль растворителя; n_2 – число моль растворенного вещества.

1-ый закон Рауля. Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения раствора и понижает температуру замерзания раствора тем сильнее, чем выше концентрация раствора.

Разность между температурой кипения раствора и чистого растворителя называется повышением температуры кипения и обозначается $\Delta t_{\text{кип}}$ (рис. 8.1).

Разность между температурой замерзания чистого растворителя и раствора называется понижением температуры замерзания и обозначается $\Delta t_{\text{зам}}$ (рис. 8.1).

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания

2-ой закон Рауля. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора пропорциональны числу частиц растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m(B)$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m(B)$$

где E – эбуллиоскопическая константа; $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая константа; $C_m(B)$ – моляльность раствора.

Эбуллиоскопическая и криоскопическая константы зависят только от свойств растворителя и могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$E = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M}{1000\Delta H_{\text{пар}}}$$

$$K_{\text{кр}} = \frac{RT_3^2 M}{1000\Delta H_{\text{пл}}}$$

где R – универсальная газовая постоянная; T_3 – температура кристаллизации растворителя; $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавления растворителя; $T_{\text{кип}}$ – температура кипения растворителя; $\Delta H_{\text{пар}}$ – теплота парообразования растворителя; M – молярная масса растворителя.

Осмоз. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа

Частицы растворенного вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и распределяются по всему объему раствора.

Представим сосуд, разделённый на две части. В одной части – раствор сахара с концентрацией C_1 , в другой – C_2 , причем $C_1 < C_2$ (рис. 8.2, а). Между ними полупроницаемая перегородка¹ из целлюлозы, через которую могут проходить только молекулы растворителя. Таким образом, имеется неравновесная система. Поэтому, в системе начнется самопроизвольный процесс выравнивания концентраций. Молекулы растворителя переходят в сосуд с большей концентрацией (обратный переход растворенного вещества исключен). Через некоторое время уровень жидкости в сосуде с концентрацией C_2 поднимется, а в сосуде с концентрацией C_1 опустится, и разность между уровнями жидкостей составит h (рис. 8.2, б). В системе установилось равновесие, число молекул растворителя, диффундирующих во взаимопротивоположных направлениях, одинаково.

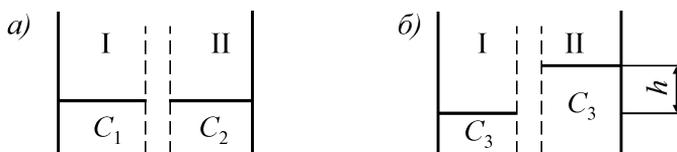


Рис. 8.2. Процесс самопроизвольного перехода растворителя в более концентрированный раствор через полупроницаемую перегородку:

а – в начальный момент времени – $C_1 > C_2$;

б – в момент времени по завершению процесса

Процесс самопроизвольного перехода растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называется *осмосом*.

Гидростатическое² избыточное давление, создаваемое раствором, препятствующее диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор, называется *осмотическим*.

¹Полупроницаемые перегородки: пергамент, кожа и другие растительные и животные ткани. Полупроницаемую перегородку можно получить и искусственно.

²Гидростатическое давление – давление, вызванное весом жидкости.

Осмотическое давление можно определить по высоте подъема жидкости. Осмотическое давление зависит от концентрации растворенного вещества и температуры:

$$P_{\text{осм}} = C_M RT,$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление, кПа; R – универсальная газовая постоянная – $8,314 \text{ л} \cdot \text{кПа} / \text{К} \cdot \text{моль}^1$; T – температура, К; C_M – число моль вещества в 1 л раствора (молярная концентрация).

Закон Вант-Гоффа (1884 г.): осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно находилось в газообразном состоянии при той же температуре, занимая тот же объем, который занимает раствор.

Обратный осмос – если давление, приложенное к концентрированному раствору, превышает осмотическое, растворитель переходит из концентрированного раствора в разбавленный (получение питьевой воды из морской).

8.5. Электролит и электролитическая диссоциация

Электролит – вещество, которое в растворе распадается на *ионы* – заряженные частицы, способные самостоятельно существовать в растворе. Особенностью растворов, а также расплавов электролитов является их способность проводить электрический ток.

В растворах электролитов все рассмотренные ранее коллигативные свойства – понижение давления пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения (или понижение температуры замерзания) раствора, осмотическое давление – проявляются в большей степени, чем для растворов неэлектролитов при той же концентрации. Поэтому Вант-Гофф ввел поправку i в уравнения для свойств разбавленных растворов:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = iN_2$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = iE \cdot C_m(B)$$

¹1 Дж·л = 1 кПа.

$$\Delta T_{\text{зам}} = iK_{\text{кр}} \cdot C_m(B)$$

$$P_{\text{осм}} = iC_M RT$$

где i – изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа); для растворов неэлектролитов $i = 1$; для растворов электролитов $i > 1$.

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз значения понижения давления пара растворителя, повышения температуры кипения (или понижения температуры замерзания), осмотического давления для раствора электролита, найденные экспериментально, больше соответствующих значений для растворов неэлектролитов при той же моляльности.

Изотонический коэффициент определяют как отношение найденного опытным путем свойства разбавленного раствора электролита к рассчитанному, например:

$$i = \frac{\Delta T_3^{\text{опыт}}}{\Delta T_3^{\text{расчет}}}$$

Полученные экспериментальные данные нельзя объяснить ничем иным, как увеличением числа частиц растворенного вещества при растворении, т.е. диссоциацией электролита в растворе на более мелкие частицы².

Электролитической диссоциацией называется распад электролита в растворе на положительно заряженные ионы – катионы и отрицательно заряженные ионы – анионы.

Гипотезу диссоциации выдвинул в 1883–1887 гг. шведский ученый С. Аррениус. Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса следующие:

1. Некоторые вещества, называемые электролитами, обладают способностью при растворении в соответствующих растворителях, распадаться на противоположно заряженные ионы.

2. В процессе диссоциации реагирует не все вещество, поэтому вводится понятие α – *степень диссоциации* (см. далее).

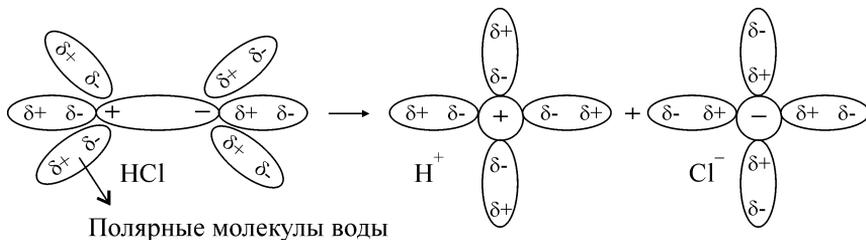
3. Силы взаимодействия между образовавшимися ионами отсутствуют; растворы электролитов ведут себя подобно идеальным газам.

²Разумеется, необходимо учитывать, что при образовании раствора может изменяться и число частиц растворителя.

Теория электролитической диссоциации Аррениуса справедлива только для слабых электролитов в малых концентрациях, также здесь не учитываются взаимодействия растворенного вещества с растворителем. В исследование сложных процессов электролитической диссоциации существенный вклад внесли работы Д.И. Менделеева, И.А. Каблукова, В.А. Кистяковского.

Основная причина диссоциации – взаимодействие растворенного вещества (электролита) с полярными молекулами растворителя (воды). Диссоциация возможна для соединений с ионной связью ($\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) и с ковалентной полярной связью ($\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$).

Схема диссоциации HCl:



В результате диссоциации образуются гидратированные ионы, если растворитель вода, в общем случае – *сольватированные ионы*.

Следует отметить значение диэлектрической проницаемости растворителя ϵ^1 . Сила взаимодействия двух зарядов согласно закону Кулона:

$$F = \frac{z_1 \cdot z_2}{\epsilon \cdot r^2},$$

где F – сила взаимодействия между зарядами; z_1 и z_2 – заряды ионов; r – расстояние между центрами ионов; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды (растворителя), которая показывает, во сколько раз сила взаимодействия между зарядами в данной среде меньше, чем в вакууме.

Чем больше ϵ , тем меньше сила взаимодействия, т.е. электролитическая диссоциация усиливается.

¹Диэлектрическая проницаемость обозначается буквой ϵ (эпсилон).

Ниже приведены значения ϵ при 20 °С для некоторых растворителей:

Растворитель	вода	этиловый спирт	ацетон	бензол
Формула	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	(CH ₃) ₂ CO	C ₆ H ₆
ϵ при 20 °С	80	25,7	21	2,3

Процесс диссоциации количественно характеризуется степенью диссоциации и обозначается – α (альфа).

Степень электролитической диссоциации – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул.

$$\alpha = \frac{\text{число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{общее число растворенных молекул}} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{C}{C_0}$$

где C – концентрация продиссоциировавших молекул, моль/л; C_0 – исходная концентрация раствора, моль/л.

Соотношение, связывающее α , i и n :

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

где n – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы; i – изотонический коэффициент.

Электролиты можно разделить на сильные и слабые. Сильные электролиты в водных растворах диссоциированы практически нацело ($\alpha = 1$). Слабые электролиты в водных растворах диссоциируют частично.

К сильным электролитам относят:

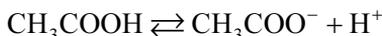
1. Многие неорганические кислоты: HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HCl, HBr, HI, HMnO₄ и др.
2. Основания: LiOH, NaOH, KOH, CsOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂ и др.
3. Почти все соли, например: NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄,

К слабым электролитам относят:

1. Органические кислоты (CH₃COOH), а также неорганические H₂S, HCN, H₂CO₃, H₂SiO₃, HNO₂, H₃BO₃ и др.
2. Гидроксиды *d*-металлов: Cu(OH)₂, Cr(OH)₃, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ и др., а также NH₄OH .
3. Некоторые соли: CdCl₂, Fe(CNS)₃, HgCl₂, Pb(CH₃COO)₂.

Слабые электролиты

Диссоциация уксусной кислоты в водном растворе¹:



Так как диссоциация слабых электролитов – процесс обратимый, приводящий к состоянию равновесия, то можно записать выражение для константы химического равновесия:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Константа равновесия в этом случае называется константой диссоциации и обозначается $K_{\text{д}}$. Для слабых электролитов значения константы диссоциации составляют $K_{\text{д}} = 10^{-9} \dots 10^{-5}$ (приложение 5).

Обозначим через C исходную концентрацию уксусной кислоты – $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{исх}}$, α – степень электролитической диссоциации, тогда $[\text{H}^+]_{\text{равн}} = \alpha \cdot C$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{равн}} = \alpha \cdot C$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{равн}} = C - \alpha \cdot C = C(1 - \alpha)$.

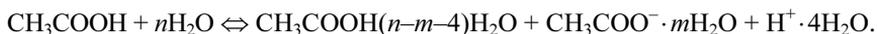
Тогда, подставив эти значения в выражение константы, получим:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha C \cdot \alpha \cdot C}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Соотношение выражает зависимость α от концентрации. Эта формула – математическое выражение закона разбавления Оствальда. Если значение α существенно мало ($\alpha \ll 1$), то уравнение Оствальда можно записать:

$$K_{\text{д}} \approx C\alpha^2, \text{ отсюда } \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}}.$$

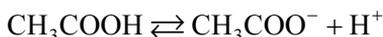
¹Рассматривается упрощенная схема. В действительности необходимо учитывать, что процесс включает в себя:



Так, если концентрацию уменьшить в 100 раз, то α возрастает в 10 раз. Если к раствору уксусной кислоты добавить ее соль – ацетат натрия CH_3COONa , то в результате диссоциации $\text{CH}_3\text{COONa} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$ в систему вводятся одноименные ионы CH_3COO^- , в результате чего в выражении

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

числитель увеличивается. $K_{\text{д}}$ не зависит от концентрации, следовательно, должен увеличиться знаменатель. Химическое равновесие сместится:



Концентрация ионов H^+ понизится, т.е. введение в раствор слабого электролита одноименного иона понижает степень диссоциации.

Сильные электролиты

Как было отмечено ранее, сильные электролиты в водных растворах диссоциированы практически нацело ($\alpha = 1$), поэтому в знаменателе выражения для константы диссоциации стоит ноль, и всё выражение стремится к бесконечности. Таким образом, для сильных электролитов термин «константа диссоциации» лишён смысла.

В растворе сильных электролитов из-за большого числа ионов усиливается электростатическое взаимодействие ионов. Каждый ион окружен противоположно заряженными ионами, образуется «ионная атмосфера», схема которой:

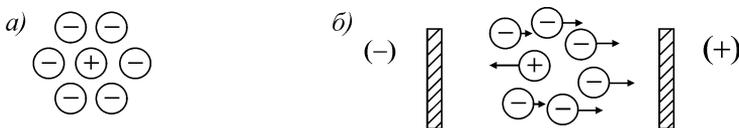


Рис. 8.2. Ионная атмосфера вокруг катиона (а) и состояние ионной атмосферы вокруг катиона в электрическом поле (б)

За счет теплового движения ионы, входящие в состав ионной атмосферы, постоянно меняются местами с ионами, находящимися за ее пределами. Ионная атмосфера носит статистический характер. Такая ионная атмосфера мешает движению ионов.

С увеличением концентрации усиливается тормозящее действие «ионной атмосферы». Поэтому определяемая на опыте степень диссоциации не отражает истинной картины, она получила название «кажущаяся степень диссоциации» ($\alpha_{\text{каж}}$). С увеличением концентрации может происходить ассоциация ионов.

Активность

Для учета всех видов взаимодействий американским химиком Г.Н. Льюисом введена величина, называемая *активностью*. Под активностью иона (a) понимают ту эффективную кажущуюся его концентрацию, соответственно которой он действует в химических реакциях.

Активность имеет размерность концентрации и характеризует реальное поведение растворенного вещества в растворе.

Активность a связана с концентрацией c следующим соотношением:

$$a = f_a \cdot c,$$

где f_a – коэффициент активности. При этом коэффициент активности включает в себя все те силы, которые действуют в системе, и в первую очередь силы электростатического взаимодействия между ионами. При использовании понятия активности и коэффициента активности электролита типа АВ следует обращаться к следующим выражениям:

Активность катиона:

$$a_+ = f_{a_+} \cdot c_+$$

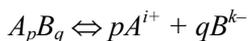
Активность аниона:

$$a_- = f_{a_-} \cdot c_-$$

Активность электролита:

$$a_{\pm} = c^2 f_{a_+} \cdot f_{a_-}$$

В общем виде, для электролита, диссоциирующего по уравнению



$$a_{A_p B_q} = a_{A^{i+}}^p \cdot a_{B^{k-}}^q = c^{p+q} f_{A^{i+}}^p \cdot f_{B^{k-}}^q$$

В теории Льюиса связь между константой и степенью диссоциации выражается соотношением:

$$K_D = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{f_{a+} \cdot f_{a-}}{f_{a\pm}}$$

Если никаких других влияний, отклоняющих раствор от идеального состояния нет, то недиссоциированные молекулы ведут себя как идеальные газы и $f_{a\pm} = 1$, а истинное выражение закона разведения Оствальда имеет вид:

$$K_D = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \cdot f_{a+} \cdot f_{a-} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \cdot f^2,$$

где $f = \sqrt{f_{a+} \cdot f_{a-}}$ – средний коэффициент активности электролита.

Диссоциация кислот, оснований, солей в водных растворах

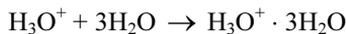
Кислотами называют электролиты, образующие в водных растворах ионы водорода, фактически гидратированные ионы – ионы гидроксония H_3O^{+1} .

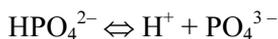


Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, например:



$H-O + H^+ \rightarrow H_3O^+$, ионы гидроксония далее гидратируются
Н

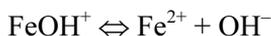




Основаниями называют электролиты, диссоциирующие в водном растворе с образованием гидроксид-ионов:



Диссоциация многокислотных оснований протекает ступенчато:



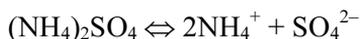
Диссоциация амфотерных гидроксидов. Для них характерна способность к диссоциации как по типу основания, так и по типу кислоты, например, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$ и др.



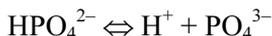
Прочность связи R–O незначительно отличается от прочности связи O–H. Диссоциация таких молекул возможна, следовательно, по местам обеих этих связей.

Соли при электролитической диссоциации в воде образуют катионы металлов (или сложные катионы) и одноатомные или многоатомные (сложные) анионы кислотного остатка.

Диссоциация средних солей протекает с образованием катиона металла (или иона аммония и пр.) и анионов кислотного остатка, например (рассматривается упрощенная схема):

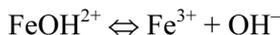
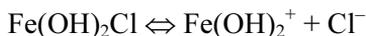


Кислые соли диссоциируют с образованием катионов металла (или иона аммония и пр.) и сложных анионов кислотного остатка, которые также способны к диссоциации, например:



В последних двух ступенях диссоциация проходит в незначительной степени, поэтому ионов H^+ очень мало.

Основные соли диссоциируют с образованием сложных катионов, которые также способны к диссоциации и анионов кислотного остатка, например:

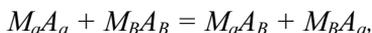


Диссоциация основных солей так же, как и кислых солей протекает в основном по первой ступени.

8.6. Ионные уравнения реакций

Реакции между ионами протекают с большой скоростью. Необходимым условием течения реакций в растворах электролитов является связывание тех или иных ионов. Ниже разбираются типичные варианты обменных реакций в растворах электролитов. Во всех указанных случаях равновесие сильно смещено в направлении образования продукта реакции.

Рассмотрим ионообменную реакцию на примере взаимодействия двух электролитов: M_aA_a и M_BA_B , между которыми в растворе устанавливается равновесие:

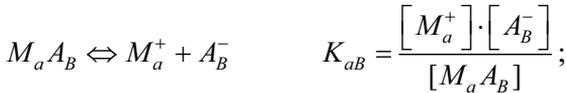
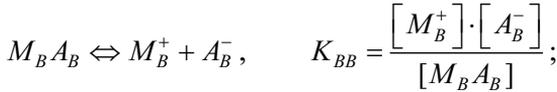
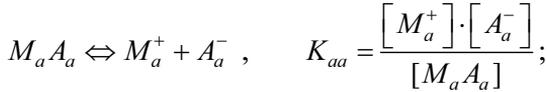


где M_a^+ и M_B^+ – катионы, а A_a^- и A_B^- – анионы.

Запишем константу равновесия данного обратимого процесса:

$$K_p = \frac{[M_a A_B] \cdot [M_B A_a]}{[M_a A_a][M_B A_B]}$$

Для того, чтобы ответить на вопрос, в какую сторону сместится данное равновесие, рассмотрим диссоциацию каждого из четырех электролитов этой системы:



Здесь K_{aa} , K_{BB} , K_{aB} , K_{Ba} являются константами электролитической диссоциации соответственно электролитов $M_a A_a$, $M_B A_B$, $M_a A_B$, $M_B A_a$.

Выразим концентрации $M_a A_a$, $M_B A_B$, $M_a A_B$, $M_B A_a$ через соответствующие константы диссоциации и концентрации ионов, используя приведенные выше константы диссоциации электролитов:

$$[M_a A_a] = \frac{[M_a^+] \cdot [A_a^-]}{K_{aa}}; \quad [M_B A_B] = \frac{[M_B^+] \cdot [A_B^-]}{K_{BB}};$$

$$[M_a A_B] = \frac{[M_a^+] \cdot [A_B^-]}{K_{aB}}; \quad [M_B A_a] = \frac{[M_B^+] \cdot [A_a^-]}{K_{Ba}}.$$

Теперь, подставив полученные концентрации электролитов в константу равновесия реакции, получим:

$$K = \frac{\frac{[M_a^+] \cdot [A_B^-]}{K_{aB}} \cdot \frac{[M_B^+] \cdot [A_a^-]}{K_{Ba}}}{\frac{[M_a^+] \cdot [A_a^-]}{K_{aa}} \cdot \frac{[M_B^+] \cdot [A_B^-]}{K_{BB}}}$$

После соответствующих сокращений,

$$K = \frac{K_{aa} \cdot K_{BB}}{K_{aB} \cdot K_{Ba}},$$

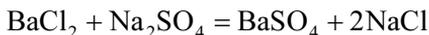
т.е. константа равновесия ионообменной реакции определяется отношением произведения констант диссоциации исходных веществ к произведению констант диссоциации полученных веществ. Значение K определяет направление реакции обмена между электролитами в растворах.

Если $K > 1$, т.е. $K_{aa} \cdot K_{BB} > K_{aB} \cdot K_{Ba}$, то равновесие смещено в сторону реакции, идущей слева направо. Если $K < 1$, т.е. $K_{aa} \cdot K_{BB} < K_{aB} \cdot K_{Ba}$, то равновесие смещено влево.

В случае, когда $K \rightarrow \infty$, реакция протекает в направлении слева направо необратимо.

Чем меньше константа диссоциации, тем слабее протекает процесс диссоциации электролита, отсюда следует вывод: равновесие в ионообменных реакциях смещено в сторону образования наименее диссоциированных соединений.

1. Реакции, протекающие с образованием осадка. Такая реакция протекает, например, при сливании растворов хлорида бария и сульфата натрия:

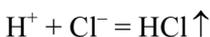
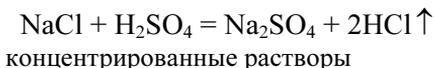


Химическую сущность этого процесса выражает ионное уравнение:

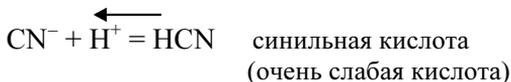
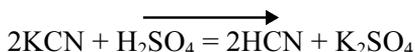


Поскольку BaSO_4 выпадает в осадок, концентрация соответствующих ионов снижается, возможность протекания обратной реакции уменьшается, равновесие практически нацело смещено в сторону продукта реакции. Ее можно рассматривать как практически необратимую.

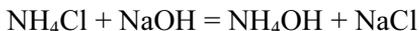
2. Реакции, протекающие с выделением газа. Взяв концентрированные растворы NaCl и H_2SO_4 можно при нагревании нацело сместить равновесие в сторону продукта, так как HCl удаляется из сферы реакций:



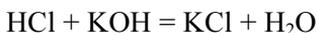
3. Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов.



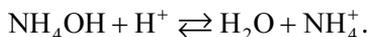
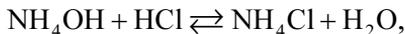
Ионы CN^- и H^+ связываются в недиссоциированные молекулы, концентрация этих ионов в растворе станет меньше, возможность протекания обратной реакции уменьшается. Равновесие реакции настолько смещено в сторону продукта, что ее можно рассматривать как практически необратимую. Вывод: сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей Аналогично, сильные основания вытесняют слабые из растворов их солей:



Реакция между сильным основанием и сильной кислотой относится к 3-му типу: в результате образуется слабый электролит – вода:



Если же в реакции участвуют слабые кислота или основание, то уравнения подобных реакций правильнее записывать как *обратимые реакции*.



Слабые электролиты есть и в числе исходных веществ, и в числе конечных продуктов реакции. *Равновесие обратимого процесса в этих случаях смещается в сторону образования вещества, имеющего меньшую константу диссоциации (K_D):*

$$K_{\text{Д}_{\text{NH}_4\text{OH}}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{Д}_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,8 \cdot 10^{-16}, \text{ т.е. вправо.}$$

Диссоциация воды

Процесс диссоциации воды протекает по уравнению¹:



без учета образования иона гидроксония H_3O^+ :



$\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$ при 22 °С (одна молекула из 555 000 000 диссоциирует)
 H_2O – слабый амфотерный электролит.

Запишем выражение для K_D воды:

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

¹См. примечание на стр. 116.

Так как α имеет очень низкое значение, можно считать $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, тогда $K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}}$ тоже константа, если $T = \text{const}$. которая называется – ионное произведение воды.

Значение $K_{\text{H}_2\text{O}}$ (часто называемое ионным произведением воды) можно вычислить: при 22°C $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5$ моль/л¹.

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5.$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2 / \text{л}^2 \text{ – при } 22^\circ\text{C}.$$

Если в воду добавить кислоту, то $[\text{H}^+]$ повысится. Тогда в равновесном процессе:



равновесие сместится, но $K_{\text{H}_2\text{O}}$ останется неизменной.

Как бы не менялись концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов, их произведение во всяком водном растворе сохраняет постоянное значение – 10^{-14} при 22°C .

Диссоциация воды $\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ – процесс эндотермический, поэтому на неё температура оказывает значительное влияние. В табл. 8.2. представлены значения $K_{\text{H}_2\text{O}}$ для интервала температур от 0 до 60°C . Ионное произведение воды с повышением температуры непрерывно возрастает; при 100°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 74 \cdot 10^{-14}$.

Ионное произведение воды представляет собой весьма важную величину, так как позволяет для любого водного раствора найти концентрацию гидроксид-ионов по известной концентрации ионов H^+ и наоборот:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \text{ и } [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

¹ $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5$ моль/л, так как масса 1 л воды – 1 000 г,

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1\,000 \text{ г}}{18,02 \text{ г/моль}} = 55,5 \text{ моль}$$

Влияние температуры на ионное произведение воды и на константы диссоциации некоторых кислот

Кислота	Константа диссоциации ($K_d \cdot 10^5$) при температуре						
	0 °С	10 °С	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С
$K_{H_2O} \cdot 10^{14}$	0,13	0,36	0,86	1,89	3,80	5,60	12,6
Муравьиная	16,38	17,28	17,65	17,68	17,16	16,50	15,51
Уксусная	1,657	1,729	1,753	1,750	1,703	1,633	1,542

Водородный показатель

Ниже представлены характеристики различных сред:

В щелочной среде	В нейтральной среде	В кислой среде
$[H^+] < [OH^-] < 10^{-7}$ моль/л (10^{-8} , 10^{-9} и т.д.)	$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л	$[H^+] > [OH^-] > 10^{-7}$ моль/л (10^{-6} , 10^{-5} и т.д.)

Для характеристики среды удобнее пользоваться не концентрацией H^+ , а величиной рН – водородным показателем: $pH = -\lg[H^+]$. Тогда в щелочной среде $pH > 7$, в нейтральной $pH = 7$, в кислой среде $pH < 7$.

Впервые величина рН введена датским биохимиком Сёренсеном. Зная величину рН, можно вычислить концентрацию ионов H^+ :

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

Известна также величина рОН, которую можно вычислить по формуле:

$$pOH = -\lg [OH^-]$$

Ионное произведение воды:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Логарифмируя, получаем выражение:

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14 \text{ или } \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Водородный показатель измеряется различными методами. Грубое, но быстрое определение pH может быть произведено с помощью специальных реактивов – кислотно-основных индикаторов, окраска которых меняется в зависимости от концентрации водородных ионов. Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов приведены в *табл. 8.3*.

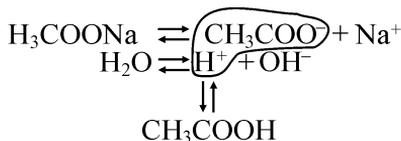
Таблица 8.3

Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	Окраска	
		в кислой среде	в щелочной среде
Метилвый оранжевый	3,1...4,4	красная	желтая
Лакмус	5...8	красная	синяя
Фенолфта- леин	8,3...10	бесцветная	малиновая

8.7. Гидролиз солей

Гидролизом соли называется реакция взаимодействия ионов соли с водой, в результате которого образуется слабый электролит. Рассмотрим схему гидролиза ацетата натрия CH_3COONa :



Водный раствор ацетата натрия содержит 4 вида ионов. Связывание ионов Na^+ и OH^- невозможно, так как NaOH – сильное основание, а ацетат-ионы – CH_3COO^- и ионы H^+ образуют уксусную кислоту CH_3COOH (слабый электролит). Образование кислоты с низкой степенью диссоциации вызывает смещение равновесия диссоциации воды:



В какой-то момент будет достигнуто равновесие, при котором концентрация ионов водорода будет удовлетворять как константе диссоциации воды, так и константе диссоциации уксусной кислоты:

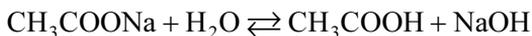
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{Д}_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{Д}_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Таким образом, фактически происходит перераспределение ионов H^+ между водой и уксусной кислотой:

$$K_{\text{Д}_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1,8 \cdot 10^{-5}, \quad K_{\text{Д}_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Константа гидролиза и степень гидролиза

Движущая сила гидролиза в разобранный выше случае – образование уксусной кислоты, слабого электролита. Уравнение гидролиза ацетата натрия:



$$\text{pH} > 7$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (1)$$

$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{r}}$ – константа гидролиза

$$K_{\text{r}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (2)$$

Умножив числитель и знаменатель на $[\text{H}^+]$, получим:

$$K_{\text{r}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_{\text{К}}}}$$

$$K_{\text{Дк-тм}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ (мол/л)² – ионное произведение воды.

Чем меньше $K_{\text{д}}$ кислоты, тем больше $K_{\text{г}}$, тем самым положение равновесия смещено вправо, тем выше щелочность, тем больше значение pH.

Степень гидролиза h равна:

$$h = \frac{C_{\text{гидр}}}{C},$$

где $C_{\text{гидр}}$ – концентрация гидролизованной соли, моль/л; C – исходная концентрация соли, моль/л. Степень гидролиза выражается в долях единицы или в %.

Введем следующие обозначения:

$$[\text{CH}_3\text{COONa}]_{\text{исх}} = C, \quad h - \text{степень гидролиза};$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{равн}} = Ch \quad [\text{OH}^-]_{\text{равн}} = Ch,$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{равн}} = C - Ch.$$

Тогда, подставив соответствующие значения в уравнения (2) и (3), получим:

$$\frac{C^2 h^2}{C - Ch} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Дк-тм}}} \quad \text{или}$$

$$\frac{Ch^2}{1 - h} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Дк-тм}}}$$

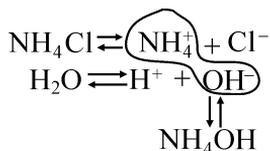
так как h мало по сравнению с единицей, то

$$Ch^2 \approx \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Дк-тм}}} \quad h \approx \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C \cdot K_{\text{Дк-тм}}}}$$

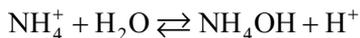
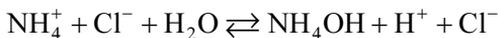
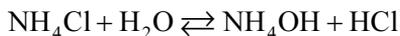
Чем больше ионное произведение воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$ (с повышением температуры $K_{\text{H}_2\text{O}}$ возрастает!), тем выше степень гидролиза. Чем меньше концентрация раствора C (чем сильнее разбавлен раствор), тем больше степень гидролиза, тем выше щелочность раствора.

Ацетат натрия – соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой. Все соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, подвергаются гидролизу. Растворы таких солей имеют щелочную реакцию. Этот вариант гидролиза солей – первый случай гидролиза.

Второй случай гидролиза солей. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием. Например, хлорид аммония NH_4Cl , схема гидролиза которого:



Связывание ионов H^+ и Cl^- невозможно, так как HCl – сильная кислота, а ионов NH_4^+ и OH^- – возможно, так как NH_4OH – слабый электролит. Уравнение гидролиза хлорида аммония:



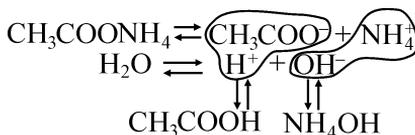
Аналогично рассмотренному выше можно записать:

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Доснования}}}$$

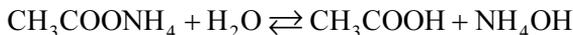
Чем меньше $K_{\text{Доснования}}$, тем выше $K_{\text{г}}$, тем меньше pH раствора. Степень гидролиза:

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

Третий случай гидролиза солей. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой. Например, ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, схема гидролиза которого:



Реакции гидролиза ацетата аммония:



Используя прием, описанный выше, приходим к выводу:

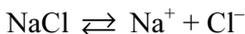
$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Дк-ты}} \cdot K_{\text{Д основания}}}$$

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Дк-ты}} \cdot K_{\text{Д основания}}}}$$

Так как $K_{\text{ДCH}_3\text{COOH}} \approx K_{\text{ДNH}_4\text{OH}}$ то $\text{pH} = 7$.

Реакция раствора при гидролизе солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, может быть и слабокислой и слабощелочной. Так, если $K_{\text{Д кислоты}} > K_{\text{Д основания}}$, то среда слабокислая; если $K_{\text{Д основания}} > K_{\text{Дк-ты}}$, то среда слабощелочная.

Четвертый случай гидролиза солей. Соль образована сильной кислотой и сильным основанием. Например, хлорид натрия:

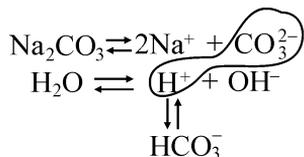


В этом случае не происходит связывания ни ионов H^+ ни ионов OH^- – гидролиз не происходит. В приведенной системе единственным слабым электролитом является вода.

Ступенчатый гидролиз солей

Ступенчатость гидролиза соли связана со ступенчатостью диссоциации соответствующих многоосновных кислот и многоосновных оснований. Например, гидролиз карбоната натрия протекает в две ступени.

Схема гидролиза по I ступени:



Уравнение гидролиза карбоната натрия по I ступени:

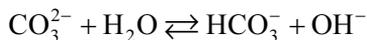
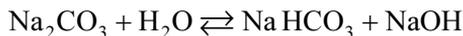
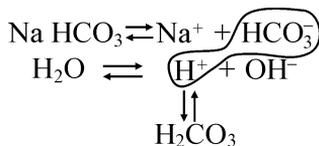
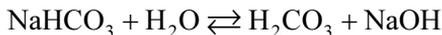


Схема гидролиза по II ступени:



Уравнение гидролиза карбоната натрия по II ступени:



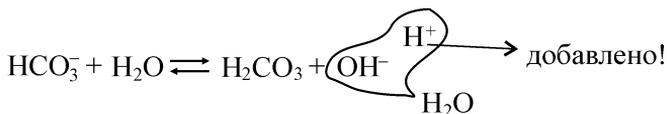
Гидролиз соли Na_2CO_3 характеризуется двумя константами гидролиза.



$$K_{r1} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_1}} \quad K_{\text{Д}_1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$$

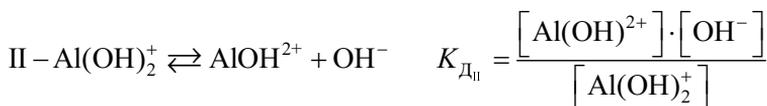
$$K_{r11} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_1}} \quad K_{\text{Д}_11} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

В водном растворе гидролиз протекает в основном по I ступени. Чтобы гидролиз прошел по II ступени, можно добавить кислоту:



За счет связывания гидроксид-ионов с ионами водорода в H_2O - слабый электролит, равновесие реакции гидролиза смещается в сторону образования продукта реакции.

AlCl_3 - соль образована сильной кислотой HCl и слабым трехкислотным основанием - $\text{Al}(\text{OH})_3$. Запишем уравнения реакции диссоциации $\text{Al}(\text{OH})_3$ по I, II, III ступеням:

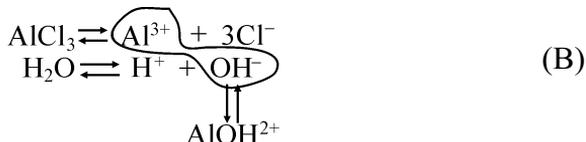


$$K_{\text{Д}_I} > K_{\text{Д}_{II}} > K_{\text{Д}_{III}}$$

Из выражения для $K_{\text{Д}_{III}}$ следует:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{Д}_{III}} \cdot [\text{AlOH}^{2+}]}{[\text{Al}^{3+}]} \quad (\text{A})$$

Ступенчатость гидролиза AlCl_3 связана со ступенчатостью диссоциации $\text{Al}(\text{OH})_3$. Схема гидролиза AlCl_3 по I ступени:



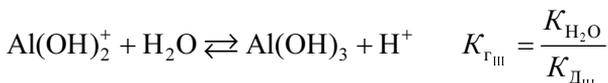
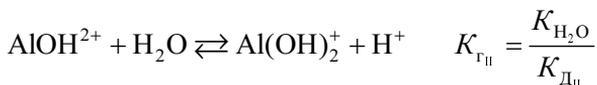
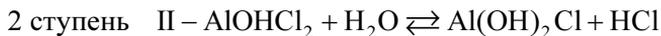
Водный раствор $AlCl_3$ содержит 4 вида ионов: Al^{3+} , OH^- , H^+ и Cl^- . Связывание ионов H^+ и Cl^- невозможно, так как HCl – сильная кислота. Ион Al^{3+} образует с ионом OH^- слабо диссоциирующий ион $AlOH^{2+}$. Ион OH^- связывается, равновесие диссоциации воды нарушается. В какой-то момент концентрация гидроксид-ионов $[OH^-]$ будет удовлетворять как константе диссоциации воды, так и константе диссоциации K_d (константе диссоциации $Al(OH)_3$ по III ступени), что следует из уравнения (A) и схемы (B).

Ионы H^+ накапливаются в растворе, в растворе избыток ионов H^+ , реакция среды кислая $pH \leq 7$. Гидролиз $AlCl_3$ в обычных условиях протекает в основном по 1 ступени.

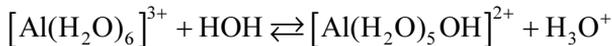
Запишем уравнение реакции гидролиза $AlCl_3$ в 3-х формах:



Добавив щелочь, т.е. вводя в систему OH^- , можно связать накопившиеся ионы H^+ в молекулы H_2O (слабый электролит) и таким образом, сместив равновесие реакции гидролиза вправо, довести его до конца.



Следует отметить, что приведенные простые уравнения гидролиза не всегда отражают истинный состав получающихся продуктов. Необходимо учитывать, что ион Al^{3+} в растворе гидратирован $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Поэтому первую ступень гидролиза можно выразить уравнением:



Гидратированный катион теряет протон, а аква-группа превращается в гидроксогруппу.

В рассмотренном случае могут образоваться и более сложные комплексы, например, $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$, а также комплексные ионы вида $[AlO(OH)_4]^{3-}$ и $[AlO_2(OH)_2]^{3-}$. Содержание продуктов гидролиза зависит от условий проведения реакции.

Гидролиз относится к числу обратимых процессов, поэтому положение его равновесия может быть смещено в ту или иную сторону. В соответствии с принципом Ле-Шателье, создавая определенные условия, можно усиливать или подавлять гидролиз.

Факторы, влияющие на гидролиз солей

1. *Температура.* В интервале температур от 0 до 20 °С константа диссоциации изменяется всего на 3-8 %¹, а ионное произведение воды в этом же интервале температур возрастает более чем в 6 раз. Следовательно, при нагревании гидролиз усиливается

2. *Концентрация.* С уменьшением концентрации раствора, т.е. при разбавлении, гидролиз усиливается.

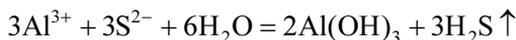
3. *Состав раствора.* Добавление кислоты или щелочи (подкисление или подщелачивание) сказывается в зависимости от типа гидролизующей соли – примеры рассмотрены ранее.

¹Значения термодинамических констант диссоциации слабых кислот (см. табл. 8.2), растворенных в воде, проходят через максимум, который для приведенных в таблице кислот лежит в интервале между 0 и 60 °С. Объяснить это можно тем, что с одной стороны, всякая диссоциация происходит с поглощением тепла, с другой стороны, при повышении температуры диэлектрическая проницаемость воды уменьшается, а это означает, что равновесие смещается в сторону недиссоциированных молекул.

Гидролиз некоторых солей является необратимым процессом, например:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ – выпадает в осадок
 H_2S – выделяется в виде газа



8.8. Коллоидные растворы

Дисперсные системы – это двух- или многокомпонентные системы, в которых одно или несколько веществ находятся в состоянии достаточно высокого измельчения и равномерно распределены в окружающей их среде. Для всех дисперсных систем характерны два основных признака: высокая раздробленность (дисперсность) и гетерогенность. Гетерогенность дисперсных систем проявляется в том, что эти системы состоят из двух или более фаз: дисперсной фазы и дисперсионной среды. Совокупность измельченных частиц образует дисперсную фазу. Среда, в которой равномерно распределена дисперсная фаза, называется дисперсионной средой. Дисперсность обратно пропорциональна размеру частиц $D = 1/a$, где D – дисперсность, м^{-1} , a – диаметр или поперечное сечение частиц дисперсной фазы. Чем меньше размер частиц дисперсной фазы, тем больше дисперсность. О дисперсности можно судить по так называемой удельной поверхности, определяемой по формуле

$$S_{\text{уд}} = S_0V = \frac{K}{a} = KD$$

где S_0 – общая поверхность частиц дисперсной фазы; V – объем раздробленного вещества; K – коэффициент, зависящий от формы частиц; D – дисперсность; a – диаметр частиц (или поперечное сечение).

По степени дисперсности системы подразделяют на грубодисперсные с размером частиц более 100 нм^2 , коллоидно-дисперсные с размером частиц $100 - 1 \text{ нм}$, молекулярные и ионные (истинные) с размером менее 1 нм .

² $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$.

Выделение систем с определенным размером частиц в особый класс коллоидных систем не является чисто формальным. Высокая дисперсность придает веществам новые качественные признаки: повышенную реакционную способность, однородность и интенсивность окраски. Резкое изменение свойств вещества с повышением дисперсности связано с быстрым увеличением суммарной поверхности раздела между частицами и дисперсионной средой. Большая поверхность раздела создает в коллоидных системах большой запас поверхностной энергии Гиббса, которая делает коллоидные системы термодинамически неустойчивыми, чрезвычайно реакционноспособными. В этих системах легко протекают самопроизвольные процессы, приводящие к снижению запаса поверхностной энергии: адсорбция, коагуляция (слипание дисперсных частиц), образование микроструктур и т.д. Таким образом, самые важные и неотъемлимые черты всякой дисперсной системы – гетерогенность и высокая дисперсность – полностью определяют свойства и поведение этих систем.

По степени дисперсности коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами, следовательно, между всеми дисперсными системами устанавливается количественная непрерывность, т. е. между ними имеется единство.

Классификацию дисперсных систем проводят на основе различных признаков: по размеру частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы между собой и со средой.

Наиболее распространена классификация дисперсных систем *по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды*. Каждая из этих фаз может быть в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном, поэтому возможно существование восьми типов дисперсных систем (табл. 8.4). Система «газ в газе» не входит в это число, так как является гомогенной молекулярной, в ней отсутствуют границы раздела.

Дисперсные системы, размер частиц в которых лежит в пределах 10^{-7} – 10^{-9} м, называются коллоидными растворами, а также золями. В зависимости от агрегатного состояния дисперсионной среды различают золи с жидкой дисперсионной средой (системы типа т/ж), аэрозоли (золи с газообразной средой (системы типа т/г)).

По степени молекулярного взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы классифицируют на лиофильные и лиофобные. Лيوфильностью называется способность частиц дисперсной фазы взаимодействовать с молекулами диспер-

сионной среды, образуя сольватные оболочки. Когда частицы не могут взаимодействовать с молекулами дисперсионной среды, говорят о лиофобности системы, например, коллоидные лиофобные растворы – золи металлов (золота, серебра).

Таблица 8.4

Основные типы дисперсных систем

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение	Примеры
Жидкость Твердое тело	То же “	ж/г т/г	Туман, облака Дым, пыль
Газ Жидкость Твердое тело	Жидкость То же “	г/ж ж/ж т/ж	Пены, газовые эмульсии Эмульсии (молоко) Коллоидные растворы, суспензии
Газ Жидкость Твердое тело	Твердое тело То же “	г/т ж/т т/т	Газонаполненные полимеры, твердые пены Гели Минералы, сплавы

К промежуточным системам, не только проявляющим свойства типичных лиофобных зольей, но и обладающим достаточно выраженной лиофильностью, относятся коллоидные растворы кремниевой кислоты, силикатов, алюмосиликатов, а также некоторых гидроксидов металлов, например, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

По характеру взаимодействия между частицами различают свободнодисперсные и связаннодисперсные системы. В первых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом и могут свободно перемещаться. К подобным системам относятся, например, разбавленные суспензии и эмульсии.

В системах второго типа частицы дисперсной фазы связаны друг с другом силами межмолекулярного взаимодействия и образуют в дисперсионной среде пространственные сетки или каркасы. Частицы могут совершать лишь колебательные движения. К таким системам относятся, например, концентрированные эмульсии и суспензии (пасты).

Коллоидные системы можно получать двумя противоположными методами: дисперсионным и конденсационным.

Методы диспергирования технически осуществляются механическим, электрическим, электромагнитным или ультразвуковым дроблением веществ до размеров коллоидных частиц. Все дисперс-

ные методы сопровождаются увеличением поверхности раздела фаз, а, следовательно, и возрастанием поверхностной энергии и требует затраты энергии извне.

Конденсационные методы основаны на переходе молекулярных или ионных растворов в коллоидные следующими способами:

- изменения физических условий среды;
- получения труднорастворимых веществ при различных химических реакциях;
- пептизация, т. е. перехода в коллоидный раствор осадков, образовавшихся при коагуляции.¹ При пептизации не происходит изменение характера частиц осадка, который образовался при коагуляции частиц, а только их разрушение. Поэтому метод пептизации в начальных стадиях – конденсационный, а в конечных – дисперсионный, т. е. метод пептизации занимает промежуточное положение между конденсацией и диспергированием.

Согласно общепринятой мицеллярной теории строения коллоидных растворов, золь в этом случае состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. *Мицелла – это структурная коллоидная единица, т.е. частица дисперсной фазы, окруженная дисперсионной средой (при этом появляется двойной электрический слой).*

Интермицеллярной жидкостью называют дисперсионную среду, разделяющую мицеллы, в которой могут быть растворены электролиты, неэлектролиты и поверхностно-активные вещества (ПАВ), являющиеся стабилизаторами коллоидной системы.

Рассмотрим строение мицеллы на примере образования золя иодида серебра.

Возникновение золя связано с тем, что при взаимодействии избытка KJ и $AgNO_3$ образуются микрокристаллики иодида серебра $m[AgJ]$. Это – мельчайшие *агрегаты*, которые являются зародышами более крупных коллоидных частиц. На их поверхности начинают адсорбироваться из раствора те частицы, которые входят в кристаллическую решетку AgJ . Такими частицами в данном растворе будут находящиеся в нем в избытке ионы J^- , являющиеся потенциалобразующими ионами (ПОИ). В результате все микрокристаллики приобретают одноименный заряд, что препятствует их соединению и укрупнению. Агрегат вместе с ПОИ является частицей твердой фазы и его называют *ядром*.

Следующий за потенциалобразующими ионами слой создается из ионов противоположного знака, которые называются *противоио-*

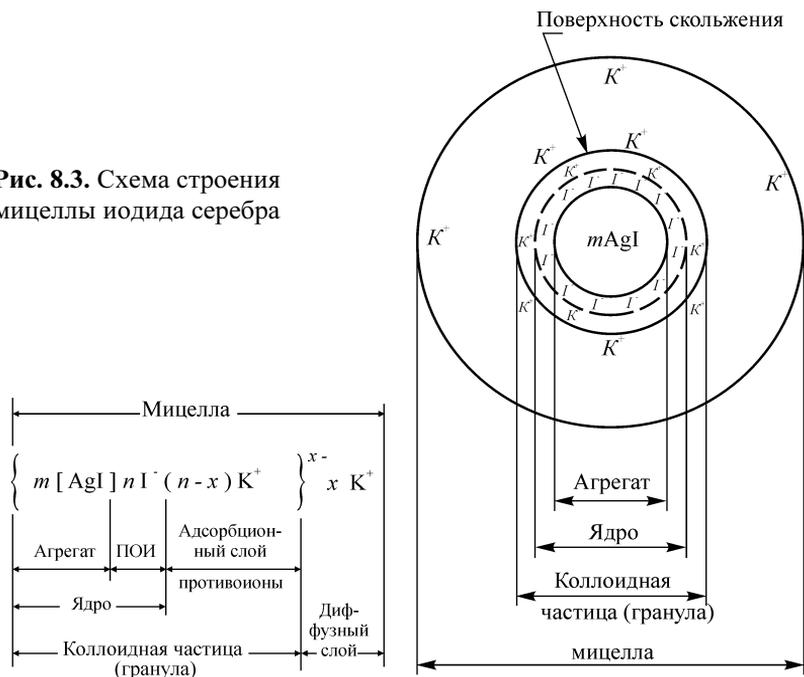
¹Объяснение термина коагуляция см. ниже – стр. 157.

нами. В данном случае противоионами будут ионы K^+ (находящиеся в избытке). Часть противоионов находится в непосредственной близости от ядра и входит в состав плотного адсорбционного слоя. Все другие противоионы располагаются дальше от ядра и образуют диффузный (размытый) слой противоионов. Диффузный слой подвижен и способен перемещаться относительно твердой частицы с адсорбционным слоем. Толщина диффузного слоя изменяется с изменением концентрации и зарядов ионов, имеющих противоположный знак по отношению к ядру. Противоионы этих двух слоев находятся в состоянии подвижного равновесия. Ядро мицеллы с противоионами адсорбционного слоя обозначают термином *коллоидная частица* (гранула). Число ионов адсорбционного слоя всегда больше числа непосредственно примыкающих противоионов, поэтому частица имеет заряд, знак которого определяется зарядом ПОИ.

Заряд коллоидной частицы равен алгебраической разности зарядов ионов и противоионов адсорбционного слоя и соответствует общему заряду противоионов диффузного слоя.

Коллоидная частица в сочетании с противоионами диффузного слоя образуют мицеллу. Структуру мицеллы иодида серебра можно изобразить схемой (рис. 8.3) и записать в виде формулы:

Рис. 8.3. Схема строения мицеллы иодида серебра

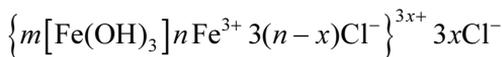
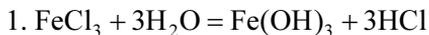


где m – число молекул иодида серебра в ядре; n – число адсорбированных ионов; $(n - x)$ – число противоионов адсорбционного слоя; x – число противоионов диффузного слоя.

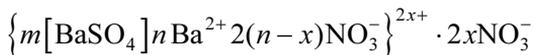
Числа m, n, x могут изменяться в широких пределах в зависимости от условий получения золя. Обычно $m \gg n$. В отличие от электронеutralной мицеллы коллоидная частица имеет заряд, в данном случае отрицательный. Граница между коллоидной частицей и диффузным слоем носит название границы (или поверхности) скольжения, в формуле мицеллы этой границе соответствует фигурная скобка между адсорбционным и диффузным слоями, на *рис. 8.3.* – соответственно.

Граница скольжения обозначает ту геометрическую поверхность, по которой происходит разделение мицеллы на коллоидную частицу и диффузный слой в случае ее перемещения относительно дисперсионной среды (например, при участии мицеллы в броуновском движении или при движении под действием электрического поля).

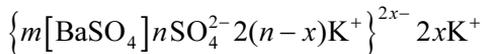
Ниже приведены схемы строения мицелл некоторых зольей, полученных в результате химических реакций:



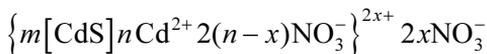
мицелла золя гидроксида железа (избыток FeCl_3)



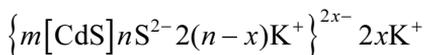
мицелла золя сульфата бария (избыток $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)



мицелла золя сульфата бария (избыток K_2SO_4)



мицелла золя сульфида кадмия (избыток $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)



мицелла золя сульфида кадмия (избыток K_2S)

Свойства коллоидных систем

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем, как и истинных растворов, обнаруживаются в таких явлениях, как броуновское движение, диффузия, осмотическое давление и др. Частицы ультрамикроретерогенных систем (золей, аэрозолей) участвуют в тепловом движении и подчиняются всем молекулярно-кинетическим законам, благодаря чему можно определить размер, массу и концентрацию частиц дисперсионной фазы.

Осмотические явления присущи коллоидным растворам, хотя и в меньшей степени, чем истинным. Равновесное осмотическое давление для растворов рассчитывают на основании закона Вант-Гоффа по уравнению¹:

$$P_{\text{осм}} = CRT,$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление, кПа.

В свою очередь, $C = V/N_A$ (где V – частичная концентрация; N_A – число Авогадро). Под частичной концентрацией понимается число частиц (ионов, молекул, коллоидных частиц) в единице объема раствора. Тогда уравнение Вант-Гоффа можно записать так:

$$P_{\text{осм}} = (V/N_A)RT$$

Следовательно, осмотическое давление пропорционально числу частиц диспергированного или растворенного вещества в единице объема раствора и не зависит от природы и массы частиц. Для одномолярного раствора любого вещества при температуре 273 °К $P_{\text{осм}} = 2,27 \cdot 10^6$ Па.

В связи с низкой агрегативной устойчивостью (см. стр. 156) и большими размерами частиц по сравнению с истинными растворами осмотическое давление в лиофобных коллоидных системах трудно измерить и оно весьма мало. В отличие от лиофобных золей растворы лиофильных золей, например, высокомолекулярные соединения

¹см. стр. 122.

(ВМС) уже при небольших концентрациях показывают заметное значение осмотического давления.

Оптические свойства коллоидных систем обусловлены их главными признаками: дисперсностью и гетерогенностью. На оптические свойства дисперсных систем влияют структура, размер и форма частиц. В грубодисперсных системах размер частиц превышает длину волны видимой части спектра. Это способствует отражению света от поверхности частиц. В высокодисперсных золях частицы соизмеримы с длиной волны видимого света, в результате чего преобладает светорассеивание.

В коллоидных растворах светорассеивание проявляется в виде *опалесценции* матового свечения, которое наблюдается при боковом освещении золь на темном фоне. С опалесценцией связано специфичное для коллоидных систем явление – *конус Тиндаля* (эффект Тиндаля) – см. рис. 8.4. При одинаковых условиях освещения истинные растворы не дают подобного эффекта. Путем несложного эксперимента можно установить, является ли раствор коллоидным или истинным.

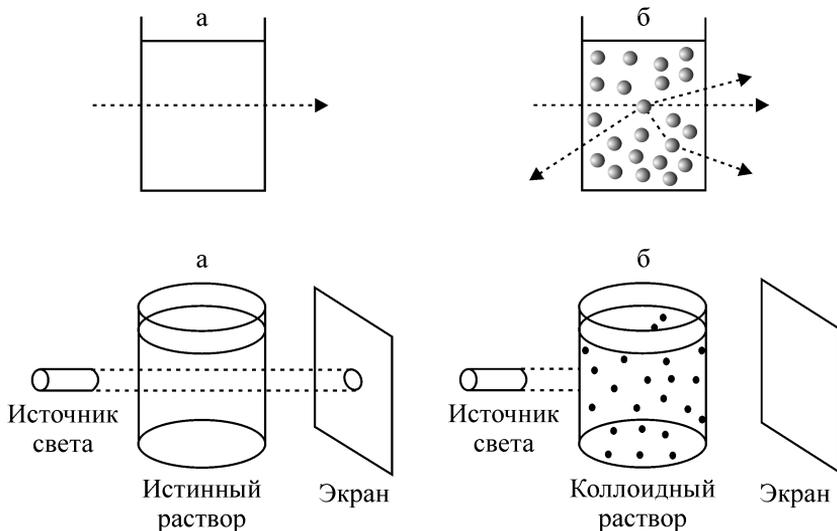


Рис. 8.4. Эффект Тиндаля

Электрокинетические явления. Образование коллоидных систем, как правило, происходит в средах, содержащих электролит. В результате избирательной адсорбции ионов дисперсная фаза приобретает определенный электрический заряд, а дисперсионная среда –

противоположный заряд. Поэтому при наложении внешнего электрического поля происходит движение фазы и среды к противоположно заряженным электродам.

Движение коллоидных частиц в электрическом поле получило название *электрофореза*, а передвижение жидкой среды коллоидных систем под действием внешнего электрического поля – *электроосмос*. Оба явления характеризуют электрокинетические свойства коллоидных систем. Электрокинетические свойства коллоидных систем обусловлены образованием *двойного электрического слоя* (ДЭС) на границе твердого тела и жидкости. Образование ДЭС приводит к появлению определенных электрических потенциалов на границе разделов твердой и жидкой фазы. Один из потенциалов, больший по величине, образующийся между твердой фазой и жидкостью, называется *термодинамическим потенциалом* и обозначается ϕ . Знак ϕ -потенциала совпадает со знаком зарядов ПОИ. Другой потенциал образуется на границе между диффузным и адсорбционными слоями и обозначается ξ . Этот потенциал определяет скорость перемещения фаз и называется *ξ -электрокинетическим потенциалом*. Знак ξ -потенциала совпадает со знаком ϕ -потенциала. Электрокинетический потенциал является частью ϕ -потенциала и всегда меньше, чем ϕ -потенциал (рис. 8.5):

$$\phi = \phi_0 + \xi$$

где ϕ_0 – скачок потенциала в адсорбционной части двойного электрического слоя.

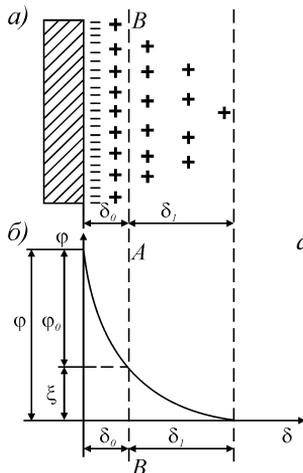


Рис. 8.5. Схема строения двойного электрического слоя:

- а* – распределение ионов в двойном электрическом слое;
- б* – кривая падения потенциала

Как видно из *рис. 8.5*, ξ -потенциал определяется точкой пересечения кривой падения потенциала и плоскостью скольжения АВ, которая проходит между адсорбционной и диффузной частями двойного электрического слоя. ξ -потенциал является мерой устойчивости коллоидной системы. Чем больше величина ξ -потенциала, тем больше электрический заряд частиц и сильнее их электростатическое отталкивание.

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Устойчивость любой дисперсионной системы, в том числе и коллоидной, определяется способностью дисперсной фазы сохранять исходную *степень дисперсности* частиц и их равномерное распределение в дисперсионной среде. Несмотря на то, что коллоидные системы термодинамически неустойчивы, так как обладают большим избытком поверхностной энергии, они могут существовать без изменений длительное время. Различают два вида устойчивости коллоидных систем.

Кинетическая или седиментационная устойчивость коллоидных систем обусловлена тем, что коллоидные частицы находятся в броуновском движении, которое противодействует оседанию (седиментации) частиц под влиянием силы тяжести.

Агрегативная устойчивость характеризуется способностью коллоидных систем сохранять степень дисперсности вследствие наличия у частиц электрического заряда, который препятствует слипанию коллоидных частиц и способствует образованию сольватной оболочки в растворах вокруг частиц.

Термодинамически устойчивыми являются лиофильные дисперсные системы, свободная энергия Гиббса в процессе получения этих систем уменьшается: $\Delta G < 0$.

Леофобные дисперсные системы термодинамически не устойчивы, их получение сопровождается увеличением изобарно-изотермического потенциала: $\Delta G > 0$:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

$$\Delta G - T\Delta S > 0, \Delta H > T\Delta S,$$

ΔH характеризует взаимодействие дисперсной фазы с дисперсионной средой и этот фактор для леофобных систем преобладает над энтропийным фактором.

Потеря агрегативной устойчивости выражается в укрупнении частиц путем *коагуляции*, т. е. в слипании их между собой с образованием более крупных агрегатов.

Коагуляция зелей может быть вызвана различными факторами: изменением температуры, механическим воздействием, действием света и т. д. Однако наиболее важный фактор, вызывающий коагуляцию, – это действие электролитов. Электролиты оказывают резкое влияние на толщину двойного электрического слоя и на ξ -потенциал, который является хотя и не единственной, но одной из главных причин устойчивости коллоидных систем. Коагуляция под действием электролитов подчиняется правилу Шульце-Гарди. Из двух ионов электролита коагулирующим действием обладает тот, знак которого противоположен знаку заряда коллоидных частиц, причем это действие тем сильнее, чем выше заряд коагулирующего иона.

Для ионов одинакового заряда коагулирующая способность возрастает с увеличением радиуса иона, например, катионы щелочных металлов по коагулирующей способности можно расположить в следующий ряд:



Минимальное количество электролита в миллимолях, которое надо добавить к 1 литру золя, чтобы вызвать коагуляцию, называется *порогом коагуляции*. C_K . Его выражают в ммоль/л и моль/л. Величину, обратную порогу коагуляции, называют *коагулирующей способностью* и обозначают V_K ($V_K = 1/C_K$). Коагулирующая способность выражает число объемов золя, скоагулировавших под действием 1 моля ион-коагулятора.

Современная теория устойчивости коллоидных систем, развитая Л.Д. Ландау, Б.В. Дерягиным и другими учеными, рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия Ван-дер-ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами. В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости между сближающимися частицами возникает либо положительное расклинивающее давление, либо отрицательное, приводящее к утончению прослойки и образованию контакта между частицами.

Изменение энергии взаимодействия между частицами при их сближении можно изобразить графически (*рис. 8.6*).

Суммарную энергию системы из двух частиц получают сложением энергии отталкивания и энергии притяжения:

$$U = U_M + U_Э.$$

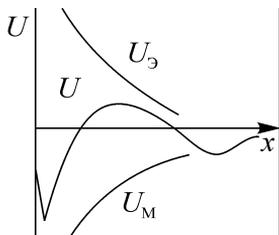


Рис. 8.6. Зависимость энергии электростатического отталкивания $U_Э$ энергии молекулярного притяжения U_M и суммарной энергии взаимодействия частиц U от расстояния x между частицами

Межмолекулярные силы проявляются на очень малых расстояниях – порядка радиуса частиц. Электростатические силы отталкивания возникают лишь тогда, когда происходит перекрывание диффузных слоев мицелл. Если диффузный слой обладает достаточной толщиной, то электростатические силы отталкивания преобладают над межмолекулярными. Возникает энергетический барьер U_{\max} , препятствующий сближению. В этом случае система агрегативно устойчива. При добавлении электролитов происходит сжатие двойного электрического слоя, приводящее к тому, что электростатические силы отталкивания начинают действовать только на очень малых расстояниях. На тех же расстояниях межмолекулярные силы приобретают большую величину, энергетический барьер снижается и наступает коагуляция.

В зависимости от типа внутренней структуры первичных частиц коллоидных размеров известна следующая классификация коллоидов: суспензоиды, молекулярные и мицеллярные.

Первичные частицы дисперсной фазы суспензоидов не отличаются от структуры соответствующего компактного вещества и имеют молекулярную или ионную кристаллическую решетку. Для получения таких растворов необходимо не только достигнуть заданной степени дисперсности, но и создать условия для ее стабилизации. Стабилизатор может иметь ионную, молекулярную и высокомолекулярную природу. Ионная стабилизация зелей связана с присутствием небольших концентраций электролитов.

Высокомолекулярные соединения (белки, полипептиды и др.), добавляемые для стабилизации дисперсных систем, называют защитными коллоидами. Один из механизмов защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества, которая препятствует объединению частиц дисперсной фазы.

Частицы мицеллярных коллоидов возникают при достаточной концентрации дифильных молекул¹ низкомолекулярных веществ в результате ассоциации в агрегаты молекул мицеллы (рис. 8.7).

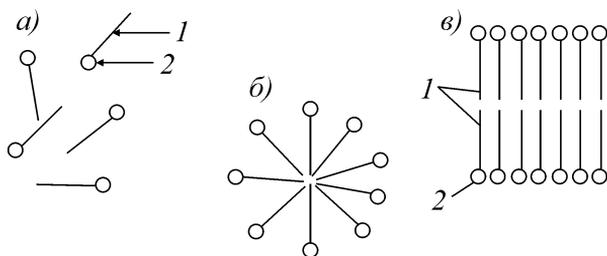


Рис. 8.7. Молекулярные (а) и коллоидные растворы со сферическими (б) и пластинчатыми (в) мицеллами:

1 – углеводородный радикал; 2 – полярная группа дифильной молекулы

Мицеллы представляют собой скопления правильно расположенных молекул, удерживаемых преимущественно дисперсионными силами. Образование мицелл (кроме рассмотренных выше) характерно для водных растворов моющих веществ и некоторых органических красителей с большими молекулами.

Молекулы природных и синтетических высокомолекулярных веществ с молекулярным весом от десяти тысяч до нескольких миллионов² имеют размеры коллоидных частиц.

Для получения растворов молекулярных коллоидов достаточно привести сухое вещество в контакт с подходящим растворителем.

Неполярные макромолекулы растворяются в углеводородах (например, каучуки – в бензоле), а полярные макромолекулы в полярных растворителях (например, некоторые белки в воде).

¹Например, дифильными молекулами являются молекулы, которые состоят из углеводородного радикала и гидрофильной группы (–ОН, –СООН, –NH₂).

²Такие молекулы называют макромолекулами.

Зигмонди¹ предложил классифицировать коллоидные растворы по способности сухого остатка, полученного в результате удаления жидкости, растворяться в чистой дисперсионной среде. Системы, сухой остаток которых не способен самопроизвольно диспергироваться в дисперсионной среде, он назвал необратимыми. Например, коллоидные растворы металлов, иодида серебра и др.

Обратимыми коллоидными системами он назвал системы, сухой остаток которых при соприкосновении со средой обычно сначала набухает, а затем самопроизвольно растворяется и снова образует коллоидную систему.

Гели и студни

Гелями и студнями называют твердообразные структуры, образованные коллоидными частицами или макромолекулами полимеров в форме пространственных сеток, ячейки которых обычно заполнены растворителем. В зависимости от природы дисперсионной среды и дисперсионной фазы получаются гели или студни.

Гели – это золи, потерявшие агрегативную устойчивость, но сохранившие кинетическую. Процесс гелеобразования есть превращение жидкой коллоидной системы в твердообразную, при этом дисперсная фаза и дисперсионная среда не разделяются. Так как золи гетерогенны, то и гели являются гетерогенными, структурными, двухфазными системами.

По классификации П.А. Ребиндера гели делят на: 1) коагуляционные структуры и 2) конденсационно-кристаллизационные структуры. *Коагуляционные* структуры характеризуются небольшой прочностью. Между частицами дисперсной фазы в этих системах обычно сохраняются прослойки дисперсионной среды, благодаря чему проявляется некоторая пластичность или даже эластичность. Чем тоньше прослойки среды, тем больше механическая прочность структуры, но и больше ее хрупкость.

Специфическим свойством коагуляционных структур является их способность к тиксотропным превращениям, т. е. к изотермическому переходу гель \Leftrightarrow золь.

В тиксотропных превращениях частицы дисперсной фазы не сливаются друг с другом, не укрепляются, т. е. степень дисперсности не изменяется, а получаемые золи имеют одинаковую вязкость.

¹Зигмонди – немецкий химик, автор ряда работ по коллоидной химии.

Тиксотропные процессы наблюдаются на зольях гидратов оксидов железа, алюминия, хрома, у слабых растворов желатина, на суспензиях бентонита, каолина, почвы, в незатвердевшем бетоне

Конденсационно-кристаллизационные структуры (хрупкие гели) образуются за счет химических связей между частицами либо путем сращивания кристалликов твердой фазы. Таким образом, между частицами дисперсной фазы возникают непосредственные фазовые контакты. Эти структуры жестки и хрупки; они не способны к набуханию и в них не происходит синерезис². Прочность таких структур выше, чем коагуляционных, однако после механического разрушения химические и кристаллизационные связи не восстанавливаются самопроизвольно. Вследствие этого в таких системах отсутствуют тиксотропные свойства, а также эластичность и пластичность. Типичным представителем конденсационных структур является гель кремниевой кислоты. Кристаллизационные структуры образуются при твердении минеральных вяжущих материалов: цементов, гипса, извести.

Студни образуются макромолекулами ВМС³. Процесс образования студня носит название студнеобразование. Студни могут быть как гомогенными, так и гетерогенными системами.

Гомогенные полимерные студни образуются либо при застудневании растворов линейных и разветвленных ВМС, либо в результате набухания ВМС.

Гетерогенные полимерные студни могут образовываться при распаде раствора несшитого полимера на две фазы – указанный процесс носит название коацервация. Возникает двухфазная неравновесная система. Это может произойти, например, при охлаждении раствора полимера ниже определенной критической температуры.

Студни, набухая или теряя растворитель, легко изменяют объем, а при высушивании сохраняют эластичность, поэтому их называют также эластичными или набухающими гелями. Это обратимая система, тогда как хрупкие гели структурно необратимы.

При разделении геля или студня на две фазы происходит так называемый *синерезис*. Это разделение происходит или самопроизвольно при старении гелей или студней, или под влиянием электролитов, температуры. Объем гелей и студней уменьшается, принимая форму сосуда: выделяющаяся жидкость является золем или раствором ВМС меньшей концентрации.

²Синерезис – самопроизвольное выделение жидкости из студней или гелей.

³ВМС – высокомолекулярные соединения.

Термодинамически синерезис обусловлен уменьшением энергии Гиббса пересыщенной системы за счет выделения из нее новой макрофазы.

Синерезис является необратимым процессом и свидетельствует о старении студня или геля. Ускорению процесса синерезиса способствуют низкие температуры и отсутствие механических вибраций.

Примеры решения задач

Задача 1. В лаборатории имеется раствор с массовой долей серной кислоты 5,5 % (плотность 1,035 г/мл). Определите объем этого раствора, который потребуется для приготовления раствора 0,25 М H_2SO_4 , объемом 300 мл.

Решение:

Рассчитываем количество вещества серной кислоты (100 %-ной), которое потребуется для приготовления 0,25 М р-ра H_2SO_4 объемом 0,3 л:

$$C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V},$$

тогда

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) V = 0,25 \cdot 0,3 = 0,075 \text{ моль.}$$

Масса H_2SO_4 составляет:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,075 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль} = 7,35 \text{ г.}$$

Вычисляем массу раствора с массовой долей серной кислоты 5,5 %, в котором содержится H_2SO_4 массой 7,35 г:

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{раствора}}},$$

тогда

$$m_{\text{раствора}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 100}{\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{7,35 \cdot 100}{5,5} = 133,6$$

Определяем объем требуемого раствора:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{133,6 \text{ г}}{1,035 \text{ г/мл}} = 129,1 \text{ мл.}$$

Задача 2. Сколько граммов воды необходимо добавить к 800 г 60 %-ного раствора серной кислоты для получения 40 %-ного раствора?

Решение:

Обозначим массу воды, которую требуется прибавить через X . Тогда масса 40 %-ного раствора: $m_{\text{р.ра}} = 800 + X$.

Рассчитываем массу кислоты, содержащуюся в 800 г 60 %-ного раствора:

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{раствора}}},$$

тогда

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{\text{раствора}} = \frac{60 \cdot 800}{100} = 480 \text{ г}$$

Используя соотношение

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{раствора}}}$$

где $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,40$, вычисляем X :

$$0,4 = \frac{480 \text{ г}}{800 + X},$$

$X = 400 \text{ г.}$

Задача 3. 500 мл раствора серной кислоты содержат 196 г серной кислоты. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов вещества

Решение:

Молярную концентрацию вычисляем по формуле¹:

$$\begin{aligned}C_M(B) &= \frac{n(B)}{V} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V} = \\ &= \frac{196 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л}} = 4 \text{ моль/л}\end{aligned}$$

Молярную концентрацию эквивалентов вычисляем по формуле:

$$\begin{aligned}C_{\text{Э}}(B) &= \frac{n_{\text{Э}}(B)}{V} = \frac{n_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V} \\ M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2} = \frac{98 \text{ г/моль}}{2} = 49 \text{ г/моль}.\end{aligned}$$

Рассчитываем $C_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$:

$$C_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{196 \text{ г}}{49 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л}} = 8 \text{ моль/л или } 8 \text{ н.}$$

Задача 4. Концентрация ионов водорода в растворе равна $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите pH раствора.

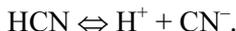
Решение:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -(2,5 \cdot 10^{-5}) = 4,6.$$

Задача 5. Вычислите pH 0,1н раствора синильной кислоты HCN, константа диссоциации которой $-4,9 \cdot 10^{-10}$.

Решение:

Запишем уравнение диссоциации синильной кислоты на ионы:



Тогда концентрация ионов водорода равна:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C(\text{HCN})$$

¹ $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$.

Степень электролитической диссоциации α можно вычислить, используя формулу

$$K_d = C\alpha^2:$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}},$$

где C – концентрация электролита, моль/л.

Подставив значения, указанные в условии задачи, находим степень диссоциации слабого электролита.

$$\alpha = \sqrt{\frac{4,9 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7 \cdot 10^{-5}.$$

Вычисляем концентрацию ионов водорода:

$$[H^+] = 0,1 \cdot 1 \cdot 7 \cdot 10^{-5} = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Тогда $pH = -\lg [H^+] = -\lg 0,7 \cdot 10^{-5} = 5,15$.

Задача 6. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов в растворе, pH которого 2,7.

Решение:

$$pH = -\lg [H^+] = 2,7;$$

тогда можно записать:

$$-\lg [H^+] = 2,7;$$

отсюда $[H^+] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Далее рассчитываем концентрацию гидроксид-ионов:

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-12} \cdot \text{моль/л}$$

Задачу можно решить иным способом:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 2,7 = 11,3$$

$pOH = -\lg [OH^-]$, тогда $-\lg [OH^-] = 11,3$ и $[OH^-] = 5 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

Вопросы для самоподготовки

1. Вычислите молярную концентрацию азотной кислоты в 12,65 %-ном растворе с плотностью 1 070 г/л.

2. В воде объемом 450 мл растворили 50 г гидроксида натрия (плотность раствора 1,05 г/см³). Рассчитайте массовую долю (в %).

3. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора серной кислоты с массовой долей 20 % (плотность – 1,15 г/см³).

4. Какой объем раствора азотной кислоты с массовой долей 30 % ($\rho = 1\,180\text{ кг/м}^3$) требуется для приготовления 20 л 0,5 М раствора?

5. Сколько воды необходимо прибавить к 200 мл хлороводородной кислоты ($\rho = 1,18\text{ г/см}^3$, $\omega(\text{HCl}) = 0,3$), чтобы получить кислоту с массовой долей $\omega(\text{HCl}) = 0,20$, $\rho = 1,10\text{ г/см}^3$?

6. Вычислите pH раствора, в 3 л которого содержится $0,81 \cdot 10^{-3}$ моль ионов OH^- .

7. Вычислите pH 0,17 н раствора уксусной кислоты, константа диссоциации которой $1,75 \cdot 10^{-5}$.

8. Вычислите концентрацию водородных и гидроксид-ионов в растворе, pH которого равен 3,2.

9. Константа диссоциации фтороводородной кислоты равна $7,4 \cdot 10^{-4}$. Вычислите степень электролитической диссоциации кислоты в 0,3 М растворе.

10. Во сколько раз концентрация ионов H^+ в 0,1 н растворе HNO_2 больше, чем в 0,1 н растворе HCN ? $K_{\text{ДHNO}_2} = 4,04 \cdot 10^{-4}$, $K_{\text{ДHCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10}$.

11. Растворы солей NaCl и NaNO_3 имеют практически нейтральную реакцию в отличие от раствора Na_2CO_3 , который имеет щелочную реакцию. Почему? Напишите молекулярные и молекулярно-ионные уравнения реакций.

12. Раствор какой соли имеет кислую реакцию: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Na_3PO_4 , NaHS ? Почему? Напишите молекулярные и молекулярно-ионные уравнения реакций.

13. Можно ли с помощью индикатора - фенолфталеина отличить раствор карбоната калия и сульфата калия? Напишите молекулярные и молекулярно-ионные уравнения реакций гидролиза, протекающего в указанных условиях.

14. Как можно уменьшить степень гидролиза CrCl_3 ? Напишите уравнения реакций в молекулярном и молекулярно-ионном виде.

15. Одинаково ли значение pH растворов нитрата аммония, ацетата аммония и нитрата натрия? Почему? Напишите молекулярные и молекулярно-ионные уравнения реакций.

16. Раствор какой из солей имеет кислую реакцию: Na_2S , FeCl_3 , KCl ? Напишите молекулярные и молекулярно-ионные уравнения реакций.

17. Приведите характеристику коллоидных систем. В чем проявляются количественные сходства и качественные различия между суспензиями, коллоидными и истинными растворами?

18. Назовите основные методы получения коллоидных систем. Приведите примеры.

19. Дайте определение понятий «кинетическая» и «агрегативная» устойчивость золей.

20. Каково строение двойного электрического слоя?

21. Каковы особенности молекулярно-кинетических свойств коллоидных систем?

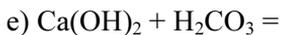
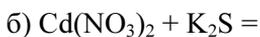
22. Чем отличаются явления рассеивания света в коллоидных и (истинных) молекулярных растворах?

23. Как построена мицелла гидрофобного золя? Приведите конкретный пример.

24. Назовите силы, действующие между коллоидными частицами и влияющие на величину энергетического барьера.

25. Что такое ξ -потенциал? Как его определить? Какая связь между величиной ξ -потенциала и устойчивостью коллоидной системы?

26. Напишите схемы и формулы строения мицелл, полученные при взаимодействии следующих веществ (избыток одного из веществ – на ваше усмотрение):



27. Под влиянием каких факторов может наступить коагуляция золей? Назовите важнейшие из них.
28. Что понимают под порогом коагуляции?
29. Какое различие между гелями и студнями?
30. Какие факторы влияют на процесс геле- и студнеобразования? Можно ли получить гель из любого коллоидного раствора?
31. Что такое тиксотропия? Когда она носит обратимый характер? В чем сущность набухания? Чем оно отличается от простого поглощения жидкости твердым телом?

Литература к главе 8

1. *Белик В.В., Киенская К.И.* Физическая и коллоидная химия: учебник. М.: Издательский центр «Академия», 2005.
2. *Беляев А.Р.* Физическая и коллоидная химия. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010.
3. *Вержбицкий Ф.Р.* Структурная теория растворимости веществ в жидкостях: Монография. Пермь: Издательство Пермского университета, 2005.
4. *Глинка Н.Л.* Общая химия. М.: Юрайт, 2006.
5. *Глинка Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл-пресс, 2006.
6. *Корытин А.А., Мясоедов Е.М., Бельцова Т.Г.* Задачник по химии с ответами и решениями ко многим вопросам и задачам: Учебное пособие. Под ред. проф., докт. хим. наук В.И. Сидорова. М.: Издательство АСВ, 2010.
7. *Кругляков П.М., Хаскова Т.Н.* Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2007.
8. *Лилич Л.С., Хрипун М.К.* Растворы как химические системы: донорно-акцепторные реакции в растворах. СПб: Издательство СПбГУ, 2010.
9. *Назаров В.И.* Практикум и задачник по коллоидной химии. М.: Академкнига, 2007.
10. *Сидоров В.И., Платонова Е.Е., Никифорова Т.П.* Общая химия: Учебник. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.
11. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Издательство «Альянс», 2004.
12. Barrett J. Inorganic Chemistry in Aqueous Solution. RSC. 2003.
13. Rich R.L. Inorganic Reactions in Water. Springer. 2007.

РАЗДЕЛ 4. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

Глава 9. Химия металлов

9.1. Общие свойства металлов

Положение металлов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева

Свыше 80 известных химических элементов являются металлами. Руководствуясь делением элементов на семейства, к элементам-металлам относятся *s*-элементы I и II групп, кроме водорода, *d*- и *f*-элементы, часть *p*-элементов (прил. 2). Следует подчеркнуть, что деление химических элементов на металлы и неметаллы условно. Условной границей между металлами и неметаллами считают относительную электроотрицательность (X), равную двум. Если $X < 2$, то химический элемент – металл, если $X > 2$, то химический элемент является неметаллом (прил. 3).

Классификация металлов

В промышленности имеет место исторически сложившееся разделение металлов на черные и цветные. К первым относят железо и сплавы на его основе, а также металлы, которые применяются, главным образом, в этих сплавах, например, марганец, хром. Ко вторым относят медь и сплавы на ее основе, а также никель, цинк, алюминий, магний и др.

В технике металлы классифицируют по различиям в свойствах, например, легкие, плотность которых меньше 5 г/см^3 , и тяжелые, с плотностью больше 5 г/см^3 . К легким металлам относят щелочные, щелочноземельные металлы, бериллий, алюминий, титан, скандий, иттрий; к тяжелым – все остальные. Самый легкий металл – литий ($\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$), самый тяжелый – осмий ($\rho = 22,7 \text{ г/см}^3$). В зависимости от величины температуры плавления металлы делят на легкоплавкие и тугоплавкие. Металлы с температурой плавления ниже $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ относят к легкоплавким металлам, а металлы с температурой плавления выше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ – к тугоплавким металлам. Так, цезий плавится при температуре ($t_{\text{пл.}} = 28,5 \text{ }^\circ\text{C}$), тогда как температура плавления наиболее тугоплавкого металла – вольфрама, составляет $3380 \text{ }^\circ\text{C}$.

Особо выделяют группу благородных металлов. Эта группа включает платиновые металлы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) и золото. Все платиновые металлы относятся к числу малораспространенных элементов. Платиновые металлы чрезвычайно устойчивы по отношению к химическим реагентам. Все платиновые металлы, их сплавы и соединения часто используются в качестве катализаторов во многих органических и неорганических синтезах.

Помимо распределения металлов по группам периодической системы Д.И. Менделеева, существует тенденция выделять *s*-, *p*-, *d*-металлы.

Физические свойства металлов

Все свойства металлов и сплавов можно разделить на четыре группы: физические, химические, механические и технологические.

К отличительным физическим свойствам металлов можно отнести твердое агрегатное состояние (за исключением ртути ($t_{пл} = -39,2$ °C), высокую электропроводность, теплопроводность, металлический блеск, цвет, магнитные и другие свойства.

Все металлы при обычной температуре твердые вещества, но по степени твердости они сильно отличаются друг от друга: щелочные металлы легко режутся ножом, тогда как самый твердый – хром – по своей твердости близок к алмазу. В *табл. 9.1* приведены некоторые свойства наиболее широко применяемых металлов.

Таблица 9.1

Физические свойства некоторых металлов

Металл	Плотность ρ , кг/м ³	$t_{пл}$, °C	$t_{квп}$, °C	Твердость по Бринеллю НВ ¹
Железо	7 860	1 539	2 380	50–70
Алюминий	2 700	660	2 500	20–30
Медь	8 930	1 083	2 600	35
Магний	1 740	651	1 100	25–30
Никель	8 900	1 455	3 080	60
Титан	4 500	1 665	3 260	100
Молибден	10 200	2 620	4 800	150–160

¹Определение твердости проводится вдавливанием закаленного стального шарика в поверхность испытуемого тела под действием определенной нагрузки.

Лучшими проводниками электричества являются серебро, медь, золото и алюминий. Эти же металлы являются наиболее теплопроводными. Электрическая проводимость зависит от температуры: с повышением температуры она снижается.

Отражательная способность металлов выражается в характерном металлическом блеске, интенсивность которого зависит от доли поглощаемого металлом света – чем она меньше, тем ярче блеск. Наиболее ярко блестят серебро и палладий. В мелкодисперсном состоянии большинство из металлов черного цвета и без блеска. Алюминий и магний сохраняют металлический блеск даже в порошкообразном состоянии.

Если металл поглощает лучи разных длин волн не одинаково, допустим коротковолновые лучи в большей степени, то отраженный свет обогащается длинноволновыми лучами и, таким образом, металл приобретает окраску, подобную, как у меди и золота.

К механическим свойствам металлов относят прочность, вязкость, пластичность, упругость; к технологическим свойствам – ковкость, жидкотекучесть, свариваемость, обрабатываемость режущим инструментом.

Так, например, наличие «свободных» электронов в структуре металла допускает смещение ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки, без разрыва химической связи между ними. Благодаря этому металлы обладают способностью сохранять деформацию, изменять форму под воздействием механических нагрузок, не разрушаясь, прокатываться в листы и проволоку. Наиболее пластичные металлы: Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe и др.

Характерной особенностью металлов в химическом отношении является проявление ими типичных восстановительных свойств.

Общность физических и химических свойств металлов объясняется общностью строения их атомов, характерными типами кристаллических решеток и типом химической связи.

В атомах металлов на внешнем энергетическом уровне, как правило небольшое число электронов – от одного до трех.

Кристаллическое строение металлов

На *рис. 9.1* представлено строение кристаллической ячейки металла с положительно заряженными ядрами атомов в узлах кристаллической решетки.

Металлы в кристаллических решетках имеют высокие координационные числа: 8–12, сами решетки могут быть различных типов.

Однако, для большинства металлов характерны три типа кристаллических решеток: объемно-центрированная кубическая (щелочные металлы, α -Fe, V, Cr, W и др.), гранецентрированная кубическая (Al, Ca, γ -Fe, Cu и др.), гексагональная плотноупакованная (Be, Mg, Ti, Zn и др.). На *рис. 9.1* показаны элементарные ячейки решеток этих типов. В перечисленных решетках каждый атом окружен максимальным геометрически допустимым числом атомов, соответствующим плотнейшей упаковке шаров одного и того же размера.

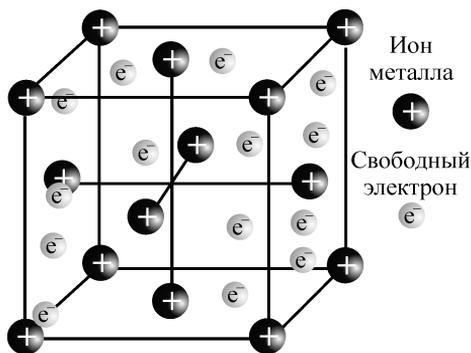


Рис. 9.1

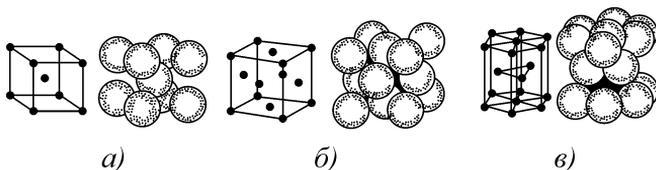


Рис. 9.2. Основные типы кристаллических решеток металлов: *a* – объемноцентрированная кубическая, к.ч. = 8; *б* – гранецентрированная кубическая, к.ч. = 12; *в* – гексагональная плотноупакованная, к.ч. = 12.

Распределение среди элементов-металлов структур с плотной гексагональной упаковкой, плотной кубической упаковкой и объемноцентрированной кубической упаковкой представлено на *рис. 9.3*.

При рассмотрении кристаллического строения металлов необходимо принимать во внимание, что вследствие их высокой плотности расстояния между атомами в узлах кристаллической решетки достаточно малы, и поэтому имеет место перекрывание значительного числа АО всех соседних атомов с образованием МО.

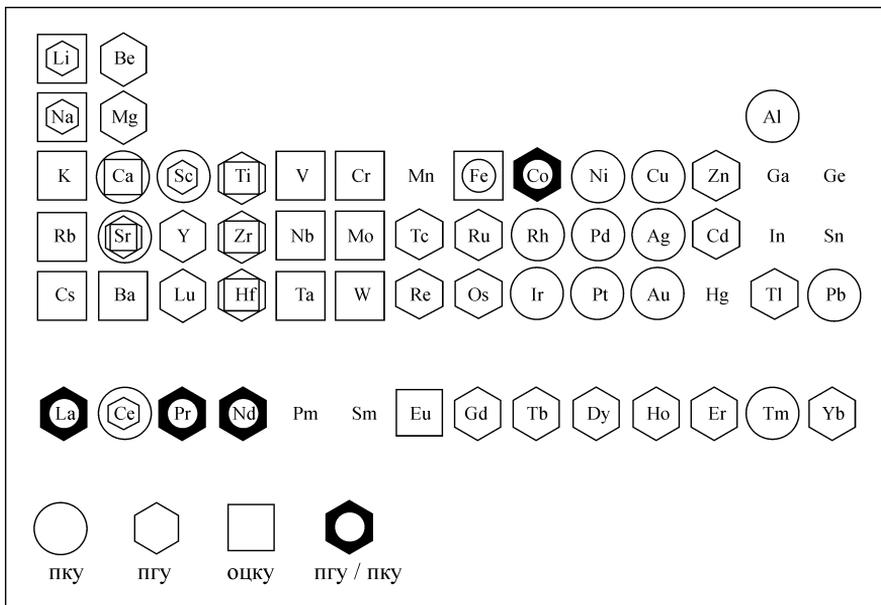


Рис. 9.3. Распространение среди элементов структур с плотной гексагональной упаковкой (*пгy*), плотной кубической упаковкой (*пкy*) и объемноцентрированной кубической упаковкой (*оцкy*). Если использовано два или большее число символов, то самый крупный означает форму, устойчивую при 25 °С. Символ *пгy/пкy* обозначает смешанный тип плотной упаковки ABCABABCAB... с общей гексагональной симметрией

Для металла, например, лития (тип кристаллической решетки – объемноцентрированная кубическая, к.ч. = 8) можно считать, что $2s$ -орбиталь каждого атома с единственным электроном перекрывается с подобными орбиталями восьми соседних атомов, которые перекрываются в свою очередь с орбиталями следующих атомов.

МО, описывающие связывание АО в металлах, очень близки по энергии и представляют собой *энергетические зоны* – см. *рис. 9.4*.

Зона, полностью заполненная валентными электронами, называется *валентной* – на *рис. 9.4* показана чёрным цветом. Зона, расположенная по энергии выше валентной зоны, где МО образуются из вакантных (не занятых) АО, называется *зоной проводимости* (включает уровни незаполненные электронами) – на *рис. 9.4* показана на белым цветом.

В металлах электроны вследствие теплового движения могут переходить из валентной зоны на нижние уровни зоны проводимости.

сти (что объясняет высокую теплопроводность металлов). Аналогичное перемещение электронов происходит под действием электрического поля, что обеспечивает *электропроводность* металлов.

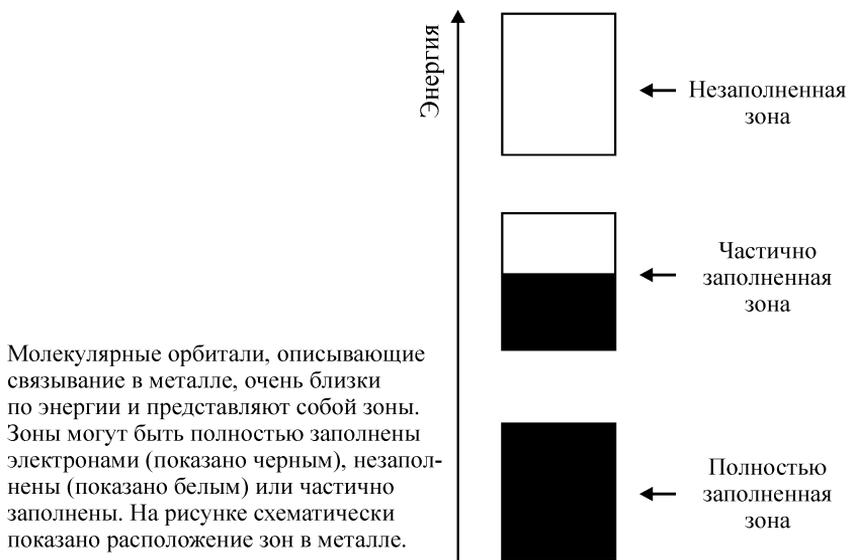


Рис. 9.4

Таким образом, электроны, осуществляющие связь, принадлежат всему кристаллу металла. Такая химическая связь называется *металлической связью*.

Способы получения металлов

Большинство металлов в природе встречается в виде соединений, и только металлы с низкой химической активностью, такие, как серебро, ртуть, золото, платина находятся в природе в свободном состоянии или в виде вкраплений в горные породы.

Природные соединения металлов, входящие в состав горных пород, называются рудами.

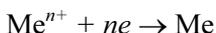
Из *оксидных* руд наиболее распространены гематит – Fe_2O_3 , магнетит – Fe_3O_4 , боксит – $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, хромистый железняк – $FeO \cdot Cr_2O_3$, гаусманит – Mn_3O_4 , ильменит – $FeTiO_3$, пиролюзит – MnO_2 .

Основные *сульфидные* руды: железный колчедан – FeS₂, медный колчедан – CuFeS₂, свинцовый блеск – PbS, цинковая обманка ZnS, киноварь – HgS.

Карбонатные руды: мрамор, мел, известняк – CaCO₃, магнезит – MgCO₃, шпатовый железняк (сидерит) – FeCO₃, малахит – CuCO₃·Cu(OH)₂.

Галидные руды: поваренная (каменная) соль – NaCl, сильвин – KCl, карналлит – KCl·MgCl₂·6H₂O.

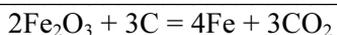
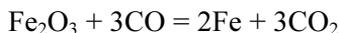
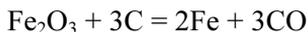
Способы получения металлов основаны на реакциях восстановления:



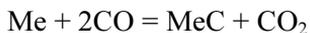
Это требует затраты значительной энергии, которая может быть передана восстанавливаемому металлу различными способами. В соответствии с этим различают пирометаллургические, гидрометаллургические и электрометаллургические методы получения металлов.

Пирометаллургические методы основаны на восстановлении металлов из руд при высоких температурах с помощью различных восстанавливающих агентов: углерода, оксида углерода (II), водорода, более активного металла.

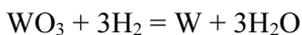
Металлы, существующие в природе в виде оксидных руд, могут быть восстановлены при помощи углерода или оксида углерода (II). Например, восстановление оксидов железа в доменной печи можно выразить суммарным уравнением:



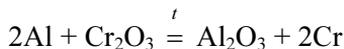
В ряде случаев реакции восстановления углеродом, оксидом углерода (II) неприменимы (получение вольфрама), так как возможно образование карбидов. Карбидообразование идет через газовую фазу или непосредственно:



Тогда, в качестве восстановителя применяют водород:

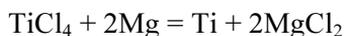


Восстановление металлов из их соединений другими металлами называется *металлотермией*. Эти процессы протекают при высоких температурах. В металлотермии наиболее часто используют металлы высокой химической активности: натрий, кальций, магний, алюминий. Если восстановителем является алюминий, то процесс называется *алюминотермией*, например:

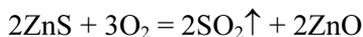


Методом *алюминотермии* могут быть получены металлы, теплоты образования оксидов которых меньше теплоты образования оксидов алюминия.

Основное количество титана получается *магнийтермическим* способом:

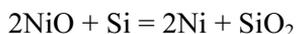


Для извлечения металлов из карбонатных и сульфидных руд их сначала переводят в соответствующие оксиды. Например, при получении цинка из цинковой обманки – ZnS , эту руду сначала подвергают обжигу:



Полученный оксид затем восстанавливают углеродом или оксидом углерода (II).

Иногда *пирометаллургические* процессы проводят с использованием в качестве восстановителя кремния:

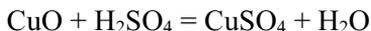


или метана:



Гидрометаллургия. Этот метод используется, если исходная порода содержит сравнительно небольшое количество металла. Металлы извлекаются из руд в виде соединений водными растворами различных реагентов с последующим выделением металла из раствора.

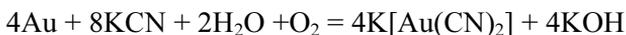
Например, руду или минерал обрабатывают концентрированными кислотами, вследствие чего металл переходит в состояние соли:



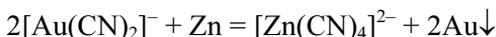
Затем происходит его восстановление более активным металлом:



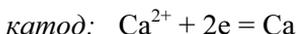
Гидрометаллургическим методом получают также золото:



Из полученного раствора восстановлением цинком получают золото:



Электрометаллургические методы получения металлов – получение металлов путем электролиза растворов солей, а также расплавов солей и оксидов. Этот метод используется для получения металлов высокой химической активности (натрия, калия, магния, кальция, алюминия), которые другими методами получить невозможно. Металлы восстанавливаются на катоде. Так, электролизом расплава хлорида кальция получают кальций:



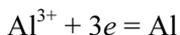
Натрий получают электролизом расплава хлорида натрия:



Алюминий в промышленности получают электролизом раствора оксида алюминия в расплавленном криолите Na_3AlF_6 с добавкой CaF_2 . Электролиз проводится при 950–980 °С. Чистый¹ оксид алю-

¹Сырье применяется чистым, так как примеси при электролизе восстанавливаются и загрязняют алюминий.

миния получают из боксита и из нефелина $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, он хорошо растворяется в расплавленном криолите (Na_3AlF_6). Добавка фторида кальция (CaF_2) способствует поддержанию температуры ниже 1000°C , улучшает электрическую проводимость электролита, уменьшает его плотность, что способствует выделению алюминия на дне ванны. При электролизе такого расплава алюминий выделяется на катоде¹:



Электролитический алюминий обычно содержит 99,5 %...99,7 % алюминия. Применяя чистые исходные продукты, можно получить алюминий с содержанием его до 99,85 %.

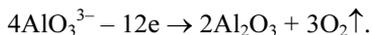
Получение металлов высокой чистоты. В связи с развитием в настоящее время новых отраслей техники и технологии требования к чистоте используемых материалов (металлов) постоянно повышаются. Перед современной металлургией остро стоит проблема разработки и освоения методик тонкой очистки металлов от примесей. С этой целью достаточно широко используют методы электролитического рафинирования металлов и некоторые другие.

Перегонка и переплавка в вакууме основаны на различной летучести металлов. При определенной температуре примесь отделяют от менее летучего металла или, наоборот, отгоняют более летучий металл от менее летучих примесей. Таким образом, металлы (Nb, Ta, Mo, W, Re и др.) очищают, от растворенных в них газов (кислорода, водорода, азота и др.).

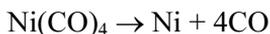
В методе термической диссоциации (пиролиз) летучих соединений используют способность некоторых соединений металлов (галлидов, карбониллов и др.) разлагаться при высоких температурах. Так, ряд металлов (Ti, Zr и др.) образуют с иодом при сравнительно низких температурах летучие соединения – иодиды, которые легко отделяют от примесей. При более высокой температуре пары иодидов разлагаются на чистый металл и иод:



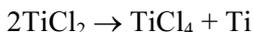
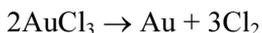
¹Одним из вариантов является протекание в расплавленном криолите реакции: $\text{Al}_2\text{O}_3 \Leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{AlO}_3^{3-}$, тогда на аноде:



Данный метод очистки металлов иногда называют методом транспортных реакций. Кроме иода в нем используют и другие реагенты, в частности, оксид углерода (II), при помощи которого в процессе очистки от примесей никеля, железа, кобальта, хрома и других металлов получают соответствующие карбонилы, которые, после отделения от примесей разлагают на чистый металл и CO:



Для получения чистых металлов в ряде случаев применяют метод диспропорционирования, суть которого сводится к процессам внутримолекулярного окисления-восстановления или диспропорционирования солей некоторых металлов с образованием металлов:



Зонная плавка основана на различной растворимости примесей в твердом и расплавленном металле. Процесс заключается в том, что через высокотемпературную зону очень медленно передвигают стержень из очищаемого металла. Образующаяся при этом узкая зона расплавленного металла, в которой концентрируются примеси, перемещается в конец стержня со скоростью 2–3 см/час. Описанную операцию многократно повторяют. Конец стержня механически отделяют.

Металлы, находящиеся в чистом состоянии, отличаются по своим физическим свойствам от неочищенных. Например, чистый хром отличается от неочищенного более высокой пластичностью, электро-, теплопроводностью.

Химические свойства металлов

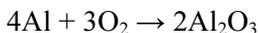
Как было отмечено выше, металлы и их сплавы являются важнейшими конструкционными материалами. Металлические конструкции находятся в постоянном контакте с окружающей средой: воздухом, влагой и т.д. В реальных условиях водная среда может отличаться от нейтральной, становясь либо кислой, либо щелочной.

Для того, чтобы сделать вывод об устойчивости металлической конструкции в той или иной среде, необходимо учитывать многие факторы, в том числе и протекание возможных реакций.

Металлы, являясь восстановителями, могут взаимодействовать с различными окислителями – неметаллами, кислотами и др.

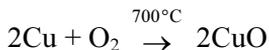
Взаимодействие металлов с неметаллами. Все щелочные металлы энергично соединяются с кислородом. Рубидий и цезий самовоспламеняются на воздухе; литий, натрий и калий загораются при небольшом нагревании. Характерно, что только литий, сгорая, образует нормальный оксид Li_2O , остальные же щелочные металлы превращаются в более сложные соединения: Na_2O_2 , KO_2 , RbO_2 , CsO_2 . Хотя процессы взаимодействия других металлов с кислородом протекают менее активно, их окисление всегда термодинамически выгодно, так как сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса. Образующиеся при этом на поверхности оксиды во многих случаях придают химическую устойчивость изделиям из металла.

К группе металлов, окисляющихся только с поверхности (с образованием плотной оксидной пленки, предохраняющей металл от дальнейшего окисления), относят бериллий, магний, скандий, алюминий, цинк, хром, свинец. Например, при окислении алюминия:

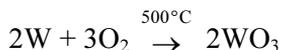


образуется оксидная пленка толщиной менее 30 нм, которая защищает металл от дальнейшего окисления.

Металлы, не окисляющиеся при обычных условиях кислородом воздуха (кобальт, никель, медь, теллур, рений, висмут и др.), окисляются при нагревании. Однако образующийся при этом поверхностный слой (преимущественно оксидного характера) металл не защищает:

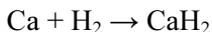


Металлы, для которых устойчивы высшие степени окисления, например, элементы VI-группы, окисляются с образованием высших оксидов



К металлам, не окисляющимся кислородом в отсутствие других реагентов, относятся золото, серебро, палладий, иридий, платина.

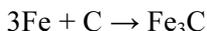
При нагревании многие металлы реагируют с водородом, образуя гидриды со значительной долей ионного характера связи Me^+H^- , например:



По мере перемещения по периодической таблице слева – направо возрастает ковалентный характер указанной связи.

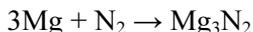
Некоторые *d*-элементы образуют металлообразные гидриды (гидриды внедрения). Они представляют собой металлоподобные темные порошки, обладающие электрической проводимостью, теплопроводностью и магнитными свойствами, характерными для металлов. В большинстве случаев, гидриды – нестехиометрические соединения, например, TiH_x , где значение *x* – переменное.

При высокой температуре, металлы взаимодействуют с углеродом, образуя соединения, называемые карбидами:

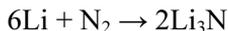


Карбиды ряда металлов являются тугоплавкими материалами.

При высокой температуре металлы соединяются с азотом, образуя нитриды:

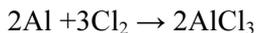
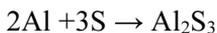
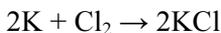


При обычной температуре с азотом реагирует лишь литий:



Все нитриды, за исключением нитридов активных металлов, проявляют огнеупорные свойства. Не взаимодействуют с азотом элементы IB, IIB, VIIB – групп, а также олово, свинец, висмут, технеций, рений.

Многие металлы взаимодействуют с серой и галогенами:



Взаимодействие металлов с кислотами

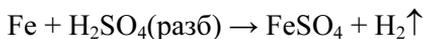
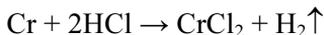
По окислительной активности кислоты условно делят на 2 группы:

1) Неокисляющие (HF, HCl, HBr, HI, H₂S, H₂CO₃, H₃PO₄, H₂SO₃, CH₃COOH, H₂SO₄ (разб.) и др.). Окислителями в растворах этих кислот являются ионы H⁺.

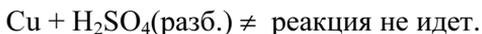
2) Окисляющие (HNO₃, H₂SO₄ (конц.), HClO₄, H₂SeO₄, HMnO₄ и др.). Окислителями в растворах этих кислот являются анионы NO₃⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻ и т.д.

Взаимодействие металлов с неокисляющими кислотами

При взаимодействии металлов с неокисляющими кислотами, например, с разбавленной серной кислотой или хлороводородной (соляной) кислотой окислителем являются ионы водорода. Например:



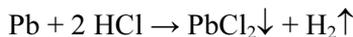
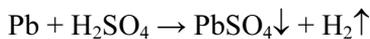
Металлы, расположенные в ряду стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений, прил.6, подробно рассматривается в разделе «Основы электрохимии») левее водорода, вытесняют его из неокисляющих кислот, а металлы, расположенные правее водорода, не вытесняют его¹. Например:



Следует отметить, отношение свинца к действию кислот: разбавленной серной и хлороводородной. В ряду стандартных электродных потенциалов свинец расположен левее водорода. Однако, вследствие образования в начальный момент малорастворимых соединений, покрывающих металл пассивирующей солевой пленкой реакция практически прекращается:

¹При самопроизвольном процессе ΔE^0 положительно, а это возможно, если $E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < 0$. Следовательно, только металлы, электродные потенциалы которых меньше нуля, могут восстанавливать водород.

$$\Delta E^0 = E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = -E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}, \quad (E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0)$$



Взаимодействие металлов с окисляющими кислотами

При взаимодействии металлов с азотной кислотой в роли окислителя выступает анион NO_3^- . Состав продуктов восстановления зависит от активности металла, от концентрации кислоты, температуры. Рис. 9.5 иллюстрирует относительное содержание продуктов восстановления азотной кислоты железом в зависимости от ее концентрации. Ниже приведены реакции восстановления нитрат-иона в зависимости от условий (азот, степень окисления которого в составе иона NO_3^- равна 5+, может принимать от одного до восьми электронов:

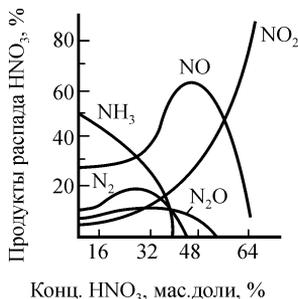
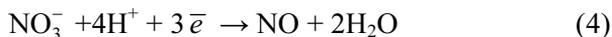
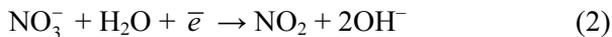
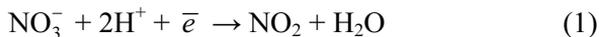
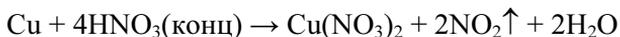


Рис. 9.5. Зависимость содержания различных продуктов восстановления ($C_{\text{пр}}$) железом азотной кислоты от ее концентрации

Металлы с положительным значением стандартного электродного потенциала (Cu, Ag и др.) растворяются в концентрированной азотной кислоте согласно уравнению (1) с выделением оксида азота (IV) – NO₂:



С разбавленной азотной кислотой процесс идет по уравнению:



при этом при этом выделяется оксид азота (II) – NO.

При взаимодействии более активного металла с разбавленной азотной кислотой восстановление происходит до оксида азота (I) – N₂O:



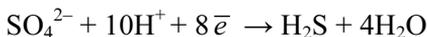
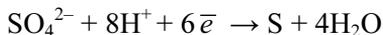
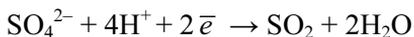
Чем активнее металл и чем более разбавлена кислота, тем больше в смеси продуктов более глубокого восстановления, например, NH₃, который с азотной кислотой образует соль аммония. Так, очень разбавленная азотная кислота при взаимодействии с магнием восстанавливается до NH₄⁺:



Из металлов только золото, платина, осмий, иридий, ниобий, тантал, вольфрам устойчивы к действию азотной кислоты. Некоторые металлы, например, железо, хром, алюминий пассивируются концентрированной азотной кислотой. Пассивация связана с образованием защитной пленки из соединений металла на его поверхности, вследствие чего реакция между металлом и кислотой не идет. Для железа в химически чистой HNO₃ при 25 °С максимум растворения находится вблизи 30-35-процентной (6-7 н) HNO₃. В 50-70-процентной HNO₃ в указанных условиях железо практически устойчиво. В растворе HNO₃ с концентрацией больше 80 % наблюдается постепенное увеличение скорости растворения. При повышении температуры пассивация железа в HNO₃ затруднена. Так, например, железо не пассивируется даже в 60-80-процентной HNO₃ при температуре выше 80 °С. Стойкость алюминия с повышением концентрации

азотной кислоты выше 30 % все больше увеличивается. Поверхность алюминия в пассивном состоянии покрыта защитной пленкой (в зависимости от pH раствора, его температуры, толщиной 5–100 нм, состоящей из $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – бемита или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – гидралгилита).

При действии на металл концентрированной серной кислоты в роли окислителя выступает ион SO_4^{2-} . Проявляя окислительные свойства, серная кислота в зависимости от условий (активности металла, температуры) восстанавливается следующим образом:

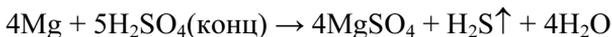


Проведение окислительно-восстановительных реакций с участием концентрированной серной кислоты обычно требует нагревания.

При взаимодействии неактивных металлов, а также металлов средней активности с концентрированной серной кислотой, продуктом восстановления является SO_2 :



При взаимодействии с концентрированной серной кислотой более активных металлов, например, щелочных и щелочно-земельных, продуктом восстановления является, главным образом, H_2S :



Цинк восстанавливает концентрированную серную кислоту до SO_2 , S, H_2S (одновременно).

Скорость растворения железа максимальна в 50-процентной и уменьшается в более концентрированной (70-100-процентной) серной кислоте вследствие пассивирующего действия. Второй (небольшой) максимум скорости растворения железа (рис. 9.6) и последующее снижение скорости растворения в H_2SO_4 с избытком SO_3 можно объяснить разрушением оксидных пассивных пленок и последующим возникновением сульфатных и сульфидных защитных пленок. Такое поведение железа дает возможность применять железные емкости для хранения и транспортировки концентрированной

ной H_2SO_4 и олеума¹. Алюминий стоек в олеуме, особенно повышенных концентраций. Однако при нагревании концентрированная серная кислота взаимодействует почти со всеми металлами, кроме платины, золота и некоторых других.

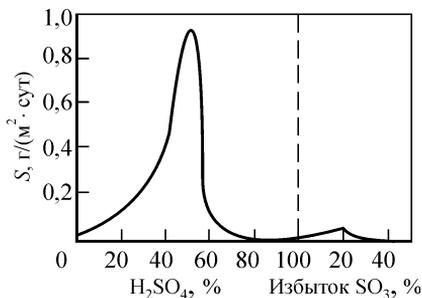
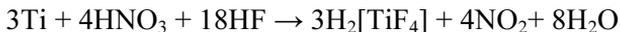


Рис. 9.6. Зависимость скорости растворения железа от концентрации кислоты

Ряд малоактивных металлов (золото, рутений, осмий) не растворяется (или очень плохо) в перечисленных выше кислотах. Однако, в смесях кислот, в частности, $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$ («царская водка») эти металлы растворяются:

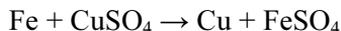


Вместо соляной кислоты при растворении ряда металлов (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Pt и др.) предпочитают использовать плавиковую кислоту (HF):



Взаимодействие металлов с водными растворами солей

При этом образуется новая соль и металл:

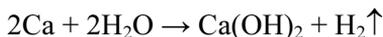
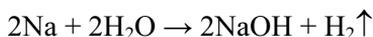


¹Раствор SO_3 в H_2SO_4 имеет техническое название олеум. В промышленности производят олеум, содержащий 20–65 % SO_3 .

Каждый металл может вытеснять из растворов солей все металлы, расположенные в ряду стандартных электродных потенциалов после него. Для вытеснения металлов из водных растворов солей не используют металлы, расположенные справа от магния (калий, барий, кальций и др.), так как эти металлы реагируют с водой.

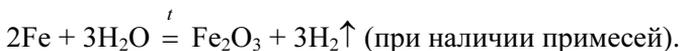
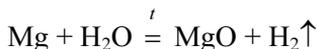
Взаимодействие металлов с водой

Важным свойством многих металлов является способность взаимодействовать с водой. Активные металлы с водой взаимодействуют в обычных условиях:

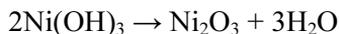
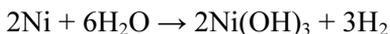


Исключения составляют бериллий, алюминий и скандий, поверхность которых покрыта прочными оксидными пленками, нерастворимыми в воде.

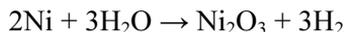
Другие металлы взаимодействуют с водой при нагревании:



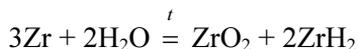
Металлы средней активности при стандартных условиях с водой практически не реагируют, т.к. они или покрыты оксидными пленками, или образуют труднорастворимые гидроксиды (хром, никель, цинк) на поверхности металлов. Данные металлы могут разлагать воду при достаточно высоких температурах (до 1 000 °С):



суммарное уравнение:



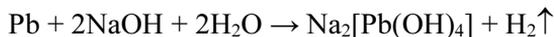
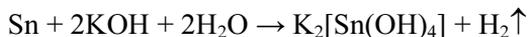
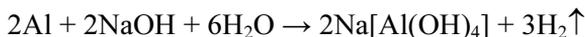
При сильном нагревании титан, цирконий и гафний взаимодействуют с водой следующим образом:



Малоактивные металлы с водой при обычных условиях не взаимодействуют.

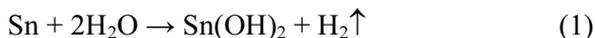
Взаимодействие металлов с водными растворами щелочей

С водными растворами щелочей взаимодействуют металлы, расположенные до водорода в ряду стандартных электродных потенциалов и которым соответствуют амфотерные оксиды, например, алюминий, олово, свинец, цинк:



Процесс взаимодействия металла с водным раствором щелочи можно представить в виде двух более простых:

1) Взаимодействие металла с водой:



2) Растворение образующегося амфотерного гидроксида в избытке щелочи с образованием гидроксокомплекса, тем самым способствуя протеканию реакции по уравнению (1).



9.2. s-Металлы. Свойства

К s-металлам относятся металлы I и II групп. В атомах s-металлов на внешнем энергетическом уровне находится по одному (металлы I группы) или по два электрона (металлы II группы). Отдача этих электронов происходит легко, на что указывают низкие значения первой энергии ионизации. Причем образование ионов ме-

таллов I группы происходит гораздо легче, чем металлов второй группы. В обеих группах наблюдается уменьшение первой энергии ионизации при перемещении от лития к цезию и от бериллия к барию, так как увеличивается размер атома, и внешние *s*-электроны располагаются все дальше от ядра.

Все *s*-металлы при комнатной температуре и нормальном давлении находятся в твердом состоянии и имеют кристаллическую структуру, характерную для металлов (рис. 9.2).

В табл. 9.2 представлены данные, характеризующие некоторые физические свойства *s*-металлов. Металлы I группы очень мягкие и имеют небольшую плотность по сравнению с другими металлами. Самый легкий металл – литий ($0,53 \text{ г/см}^3$) всплывает на поверхность даже легких масел. *s*-Металлы II группы имеют более высокую твердость и плотность, но она ниже, чем у *d*-металлов.

Таблица 9.2

Данные, характеризующие некоторые физические свойства *s*-металлов

Элемент	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	$\Delta H^\circ_{\text{пл}}$, кДж/моль	$\Delta H^\circ_{\text{исп}}$, кДж/моль
Группа I					
Li	0,53	181	1 134	2,9	135
Na	0,97	98	883	2,6	98
K	0,86	64	774	2,3	79
Rb	1,53	39	688	2,3	76
Cs	1,87	28	678	2,1	68
Группа II					
Be	1,85	1 278	2 970	9,8	310
Mg	1,74	649	1 090	9,0	132
Ca	1,54	839	1 484	8,7	161
Sr	2,6	769	1 384	8,7	141
Ba	3,5	725	1 640	7,7	149

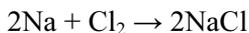
Низкие значения температур плавления и кипения, а также энтальпии плавления и испарения могут быть объяснены сравнительно слабыми металлическими связями.

С увеличением радиуса при перемещении в каждой группе происходит ослабление металлической связи (уменьшение температуры плавления и кипения, энтальпии плавления и кипения в I группе).

Особенность изменения температур плавления кипения во второй группе объясняется неодинаковой кристаллической структурой у металлов этой группы (рис. 9.2).

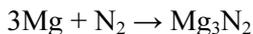
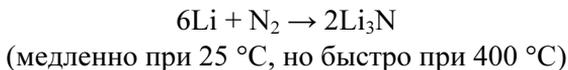
Химические свойства *s*-металлов

Все *s*-металлы горят в атмосфере воздуха, но продукты горения имеют различный характер (§ 9.1). Металлы I и II группы за исключением бериллия реагируют с водородом, образуя гидриды (§ 9.1). Все *s*-металлы восстанавливают галогены, например:

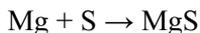
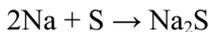


Реакционная способность у *s*-металлов по отношению к галогенам возрастает при перемещении в группе от лития к цезию и от бериллия к барию.

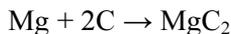
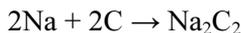
Металлы II группы, а также литий (I группа) сгорают в азоте с образованием нитридов, например:



Все металлы I и II группы реагируют с серой, образуя сульфиды:



Литий и натрий, а также металлы II группы реагируют с древесным углем с образованием карбидов:



Все *s*-металлы I группы реагируют с холодной водой, причем реакционная способность по отношению к воде возрастает от лития к цезию. Так, литий с водой реагирует относительно спокойно:

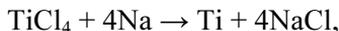


натрий бурно, калий самовоспламеняется, а рубидий и цезий со взрывом.

s-Металлы II группы также реагируют с водой, однако реакционная способность по отношению к воде у металлов II группы меньше, чем у s-металлов I группы.

s-Металлы также реагируют с рядом металлов с образованием интерметаллических¹ соединений, например, описаны в литературе такие соединения: Na_2Cs , K_7Cs_8 , Na_4Sn , Mg_2Sn и др. Практическое применение их широко: высокопрочные конструкционные материалы, полупроводники, материалы для изготовления постоянных магнитов.

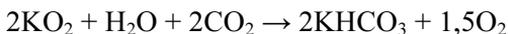
Металлический натрий имеет разнообразное применение. Металлический натрий в сплавах с калием (40–90 % К) применяют как теплоноситель, в частности, в охлаждающих контурах конструкций ядерных реакторов. Металлический натрий используют в металлургии для получения металлического титана путем восстановления TiCl_4 :



а также для получения Zr и Ta.

Примерно 10 % производимого натрия используется для получения натриевых производных для органического и неорганического синтеза. Натриевые производные это и сильнейшие восстановители, например, гидрид натрия NaH , метилат натрия CH_3ONa , амид натрия NH_2Na , амальгама натрия и сильнейшие окислители, такие как пероксид натрия Na_2O_2 , озонид натрия NaO_3 . Металлический натрий также используют для получения сплава $\text{Na} - \text{Pb}$, который применяется для синтеза тетраэтилсвинца (токсичное вещество) – антидетонационная добавка к моторному топливу.

Металлический калий применяется в меньшем количестве (дороже натрия). Металлический калий используется для получения KO_2 – твердого низкотемпературного генератора кислорода:



¹Интерметаллические соединения – это соединения металлов друг с другом. По своим физическим свойствам такие соединения ближе к металлам. Но некоторые соединения, например соединения магния со свинцом, оловом, ближе к солям, чем к металлам.

Применение лития, рубидия и цезия разнообразно. Литий используется как катализатор полимеризации, для получения литийорганических соединений, которые применяют как восстановители в органическом синтезе. Оксид лития применяется в качестве добавки к стеклам, глазурям, эмалям для повышения их термостойкости, а также снижения вязкости растворов.

Цезий используют для изготовления эмиттеров¹ в термоэмиссионных электронно-оптических преобразователях, фотокатодов. Пары цезия являются рабочим телом в газовых лазерах. Бромид цезия является компонентом специальных керамических материалов и стекол, пары бромида цезия – рабочее тело в плазменных СВЧ-установках, монокристаллы бромида цезия применяются в ИК-оптике.

Основная масса производимого бериллия используется в атомной промышленности в качестве замедлителя и отражателя нейтронов. Сплавы бериллия с другими металлами, такими как железо, никель, медь, алюминий, обладают ценными свойствами. Например, бериллиевая бронза (1-3 % Be) обладает исключительной упругостью. Следует отметить высокую стоимость бериллия.

Магний в основном используют для получения легких конструкционных сплавов, в металлургии, например, для получения титана и др.

Натрий и калий весьма распространенные элементы, имеются большие запасы каменной соли NaCl и карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Литий, рубидий и цезий менее распространены, встречаются в некоторых силикатных минералах $\text{Li}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] - \text{слодумен}$, $\text{Cs}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{поллуцит}$.

Элемент бериллий содержится в минерале берилле – $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$. Соединения бериллия чрезвычайно токсичны. Элементы магний, кальций, стронций и барий более широко распространены. Имеются значительные залежи известняка CaCO_3 , доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К числу вторичных минералов относятся ангидрит – CaSO_4 и природный гипс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В природных водах присутствуют ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Реже встречаются стронцианит – SrCO_3 и барит – BaSO_4 .

Получение s-металлов. Литий и натрий получают электролизом расплава солей. Калий, рубидий и цезий трудно получать электролизом, так как эти металлы имеют низкие температуры плавления и легко испаряются.

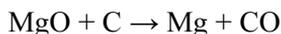
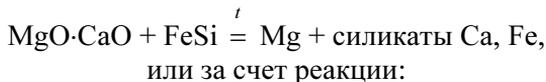
¹Эмиттер – излучатель от английского *emitter*.

Их получают обработкой расплавленных хлоридов парами натрия:



Большая чем у натрия летучесть калия приводит к смещению равновесия.

Магний получают электролизом расплавов смесей галогенидов (например, $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$), восстановлением MgO или кальцинированного доломита $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ силицидом железа:



9.3. Химия некоторых *p*-металлов

Электронная конфигурация атома алюминия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Энергии ионизации: первая, вторая, третья соответственно равны 800, 2 427, 3 659 кДж/моль. Отдача трех электронов приводит к образованию Al^{3+} . Ион Al^{3+} изоэлектронен с ионами соседних по периоду элементов II и I групп Mg^{2+} и Na^+ , но плотность заряда (отношение заряда к радиусу) для иона Al^{3+} велика по сравнению с катионами других металлов того же периода (см. табл. 9.3).

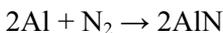
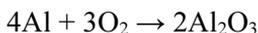
Таблица 9.3

Отношение заряда к радиусу катионов Na, Mg, Al

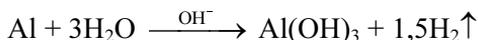
Элемент	Na	Mg	Al
Атомный радиус, <i>A</i> нм.	0,192	0,160	0,143
Ионный радиус, <i>A</i> нм.	0,095	0,065	0,050
Отношение заряда к радиусу, заряд/нм.	10,5	30,8	60,0

Следует отметить отличительные физические свойства этого металла – высокую электропроводность и теплопроводность. Теплопроводность алюминия в 1,8 раз больше, чем у меди, и в 9 раз больше, чем у нержавеющей стали. Алюминий имеет невысокую плотность: в три раза меньше, чем у железа, меди и цинка. Алюминий – это прочный металл, обладающий хорошей ковкостью.

При взаимодействии алюминия с кислородом на его поверхности образуется тонкий слой оксида, который препятствует дальнейшим взаимодействиям. Наличие такой оксидной пленки позволяет широко использовать алюминиевые металлоконструкции и алюминиевые изделия. При удалении оксидной пленки алюминий может реагировать и с кислородом, и с другими неметаллами:



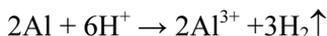
Водные растворы щелочей также «удаляют» оксидный поверхностный слой, что приводит к энергичному взаимодействию алюминия с водой:



При этом происходит образование гидроксокомплексов по реакции:



Алюминий реагирует с горячими разбавленными хлороводородной и серной кислотами:



Концентрированная азотная кислота вызывает пассивацию алюминия (см. §9.1).

Алюминий широко используется в транспортном машиностроении, в строительной промышленности для изготовления рам, дверей и других конструкций, в пищевой промышленности для изготовления упаковочных материалов.

Из сплавов алюминия наиболее распространен дюралюминий, сокращенно дюраль («дюр» – твердый). Большую твердость дюралю по сравнению с чистым алюминием придают добавки меди (~4 %), марганца (~0,5 %), магния (~1,5 %), кремния и железа (доли %). Применение находят также сплав алюминия с кремнием – силумин (16 %Si) и алюминиевая бронза (89 % Cu), магналий (15 % Mg, 2 % Ca).

Основным источником сырья в производстве алюминия является минерал боксит – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, ($z \approx 2$). Алюминий получают электролизом раствора Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 .

Металлы олово и свинец – *p*-элементы IV группы периодической системы. В *табл. 9.4* представлены электронные конфигурации атомов и некоторые физические свойства этих элементов.

Таблица 9.4

Электронные конфигурации и некоторые физические свойства олова и свинца

Элемент	Электронная конфигурация	Плотность г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
Sn	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$	7,3	232	2270
Pb	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	11,4	327	1730

Элементы в степени окисления +4 характеризуются способностью образовывать ковалентные связи. Способность к образованию цепей, характерная для углерода, уменьшается в следующем порядке: $\text{C} > \text{Si} > \text{Ge} \approx \text{Sn} \approx \text{Pb}$. Частично это объясняется уменьшением прочности связи *элемент – элемент*.

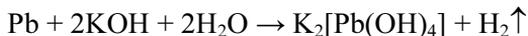
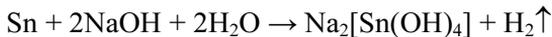
Известны три кристаллические модификации олова: α , β и γ . α -модификация или серое олово, устойчива при температурах ниже 13,2 °С, имеет кристаллическую структуру, подобную алмазу, β -модификация устойчива в интервале температур от 13,2 °С до 161 °С и имеет тетрагональную структуру. Выше 161°С устойчива ромбическая γ -модификация, отличающаяся большой хрупкостью.

Взаимное превращение $\alpha\text{-Sn} \leftrightarrow \beta\text{-Sn}$ протекает с очень малой скоростью, переход $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$ ускоряется при низких температурах и особенно быстро протекает в присутствии некоторого количества $\alpha\text{-Sn}$, частицы которого выступают как центры кристаллизации.

Олово при обычных условиях устойчиво к действию воды и воздуха. При нагревании на воздухе выше точки плавления горит с образованием SnO_2 . С хлором и бромом олово взаимодействует при обычной температуре, при нагревании – с йодом, селеном, теллуром, фосфором, с азотом непосредственно не соединяется.

Свинец покрыт при комнатной температуре синевато-серой пленкой оксида. При нагревании свинец также как и олово реагирует с галогенами, серой, селеном, теллуром, образуя PbHal_2 , PbS , PbSe , PbTe .

Олово и свинец медленно взаимодействуют с холодной щелочью, но быстро растворяются в горячей:



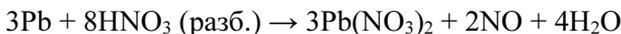
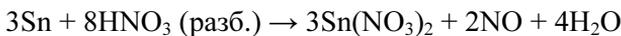
Олово не растворяется в разбавленной серной и хлороводородной кислотах¹.

Концентрированная H_2SO_4 окисляет олово до Sn^{4+} :



Свинец практически не растворяется в разбавленной серной и хлороводородной кислотах (§9.1).

Разбавленная азотная кислота переводит олово в нитрат олова (II), а свинец - в нитрат свинца (II):



Концентрированная азотная кислота окисляет олово до β -оловянной кислоты $\text{H}_2\text{SnO}_3(\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$:



При действии на свинец азотной кислоты любой концентрации образуется соль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Олово в больших количествах используют для лужения железа (белая жечь) для защиты от коррозии.

Олово входит в состав многих сплавов, которые широко применяются: бронза ($\text{Sn} + \text{Cu}$), баббиты ($\text{Sn} + \text{Sb} + \text{Cu}$), типографские сплавы ($\text{Sn} + \text{Sb} + \text{Pb}$), припои (30-70 % Sn , 70-30 % Pb). α - Sn , CdSnAs_2 , SnTe используются в качестве полупроводников.

SnO_2 широко применяют при получении белой эмали и глазури, а также в полупроводниковой технике.

Большое количество свинца используется в производстве аккумуляторов. Свинец применяется в качестве коррозионностойкого материала в химической промышленности.

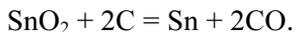
¹Этому способствует высокое водородное перенапряжение – см. далее.

Пластичность и мягкость свинца позволяет использовать его в качестве оболочки для электрических кабелей.

Свинец используется для получения сплавов, особенно легкоплавких (припой, баббиты, типографские и подшипниковые сплавы).

В виде металла и свинцового стекла (~80 % Pb) свинец применяется для защиты от гамма- и рентгеновских лучей.

Основной минерал олова – касситерит – SnO₂, свинца – галенит PbS. При получении олова основной стадией процесса является восстановление его углем:



Для получения свинца галенит переводят в оксиды, а затем их восстанавливают до металла.

9.4. Химия некоторых *d*-металлов

Все *d*-элементы являются металлами. Отличительные свойства *d*-металлов: высокий предел прочности на разрыв, тягучесть, ковкость.

Большинство *d*-металлов кристаллизуется не в одной, а в нескольких формах (рис. 9.2)

Для *d*-металлов характерны высокие температуры плавления и кипения, что объясняется прочностью металлической связи (в образовании ее участвуют не только *s*-, но и *d*-электроны) (табл. 9.5).

Таблица 9.5

Некоторые физические свойства *d*-элементов в ряду от скандия до цинка

Элемент	Плотность, г/см ³	Температура плавления	Температура кипения	ΔH° _{пл} при T _{пл} , кДж/моль
Sc	3,0	1540	2730	16
Ti	4,50	1670	3260	15,5
V	5,8	1900	3450	18
Cr	7,19	1900	2642	15
Mn	7,43	1250	2100	15
Fe	7,86	1540	3000	14
Co	8,90	1490	2900	15,5
Ni	8,90	1450	2730	18
Cu	8,96	1083	2600	13
Zn	7,14	419	906	7,4

d-Металлы характеризуются более высокой плотностью по сравнению с другими металлами, что объясняется сравнительно небольшими радиусами их атомов.

Среди *d*-металлов, хорошо проводящих электрический ток, особенно выделяются те, которые имеют только один (внешний) *s*-электрон и полузаполненный или полностью заполненный *d*-подуровень. Например серебро, золото (электронная конфигурация $d^{10}s^1$) проводят электрический ток лучше, чем цинк, кадмий и ртуть (электронная конфигурация $d^{10}s^2$). Хром, молибден и вольфрам (электронная конфигурация d^5s^1) имеют более высокую электропроводность по сравнению с марганцем, технецием и рением (электронная конфигурация d^5s^2).

d-металлы обладают характерными химическими свойствами; например, способность к образованию комплексных соединений (§3.3.), образование окрашенных соединений.

Железо. Металлическое железо образует несколько кристаллических модификаций, устойчивых в определенном интервале. В обычных условиях стабильно α -железо.

При нагревании α -железа происходят следующие изменения:

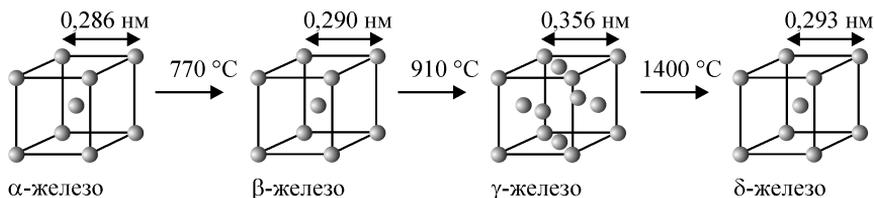


Рис. 9.7. Полиморфные превращения железа

До 770 °С устойчиво α -железо с объемно-центрированной кубической решеткой и ферромагнитными свойствами. При 770 °С α -Fe переходит в β -Fe; кристаллическая структура его существенно не изменяется, железо становится парамагнитным. При 910 °С происходит полиморфное превращение, при котором кристалл из объемно-центрированной переходит в гранецентрированную кубическую структуру γ -Fe: металл остается парамагнитным. При 1 400 °С происходит новый полиморфный переход: образуется δ -Fe с объемно-центрированной кубической решеткой, которая существует вплоть до температуры плавления железа (1 539 °С).

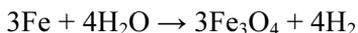
Химические свойства

Железо легко окисляется во влажном воздухе и покрывается ржавчиной.

При нагревании в атмосфере сухого воздуха железо окисляется:

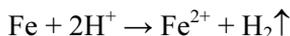


Металлическое железо реагирует с водяным паром по реакции:



При нагревании железо взаимодействует со многими неметаллами.

Металлическое железо легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах:



В концентрированной серной и азотной кислотах металл пассивируется (§9.1).

С металлами железо образует многочисленные сплавы, интерметаллические соединения различного состава.

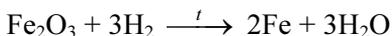
Сплав железа с углеродом (до 4 %) называется чугуном. При дальнейшей переработке чугуна получают сталь. Понижение содержания примесей и особенно углерода (до 1,9 – 0,3 %) придает стали ценные свойства, которые отсутствуют у чугуна: ковкость, способность прокатываться в тонкие листы, проволоку.

Для получения железа используют такие руды как гематит Fe_2O_3 , магнетит Fe_3O_4 .

Восстановление может быть осуществлено коксом (§9.1) или другими восстановителями, например CH_4 .



Известен и способ прямого восстановления оксидов железа водородом:



Хром. Электронная конфигурация атома хрома и некоторые другие физические свойства приведены в *табл. 9.5*. Хром – самый твердый металл.

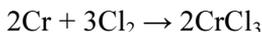
Химические свойства хрома

На воздухе хром вполне устойчив благодаря, как считают, тончайшему слою оксида Cr_2O_3 .

Хром переходит в пассивное состояние под действием окислителей; кислорода и воды в естественных условиях, т.е. самопроизвольно. Это позволяет использовать хром в качестве защитного покрытия, антикоррозионного в атмосферных условиях.

При $400\text{ }^\circ\text{C}$ хром окисляется кислородом с образованием оксида Cr_2O_3 . В парах серы хром горит, превращаясь в сульфид хрома (Cr_2S_3).

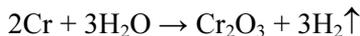
Хром реагирует с хлором:



При взаимодействии с азотом хром образует нитриды Cr_2N или CrN в зависимости от условий.

С металлами хром при сплавлении образует интерметаллиды, например, FeCr_2 , CrMn_3 .

При $600\text{ }^\circ\text{C}$ хром реагирует с парами воды:



Хром может растворяться в неокисляющих минеральных кислотах, например, хлороводородной кислоте по реакции:



В присутствии кислорода происходит окисление Cr (II) до Cr (III):

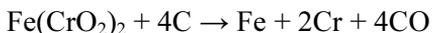


Окисляющие минеральные кислоты растворяют хром, переводя его в хром (III):



Металлический хром применяют для производства специальных сталей и сплавов.

Для легирования сталей используют не высокочистый хром, а более дешевый феррохром (сплав Cr и Fe), который получают восстановлением хромита углем:



Сплав «нихром», используемый для изготовления спиралей нагревательных приборов, содержит – 63 % Ni, 10 % Cr, 25 % Fe, 2 % Mn. Сплав «стеллит» применяется в строительстве для декоративных целей. Состав этого сплава – 20–35 % Cr, 45–60 % Co, 5–20 % W, 1–3 % Fe.

Промышленное значение из минералов хрома имеет $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ – хромистый железняк, PbCrO_4 – крокоит.

Металлический хром получают электролизом растворов солей или методом алюминотермии.

Медь. Золотисто-розовый пластичный металл, на воздухе быстро покрывается оксидной плёнкой, которая придает ей характерный интенсивный желтовато-красный оттенок. Тонкие пленки меди на просвет имеют зеленовато-голубой цвет.

Наряду с осмием, цезием и золотом, медь – один из четырёх металлов, имеющих явную цветовую окраску, отличную от серой или серебристой у прочих металлов. Этот цветовой оттенок объясняется наличием электронных переходов между заполненной третьей и полупустой четвертой атомными орбиталями. Энергетическая разница между ними соответствует длине волны оранжевого света. Тот же механизм отвечает за характерный цвет золота.

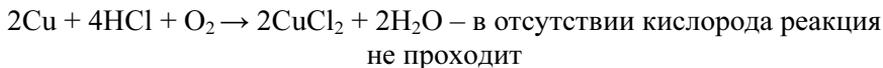
Химические свойства меди

Медные изделия на воздухе покрываются зеленоватым налетом – патиной, состоящей преимущественно из основного карбоната меди:

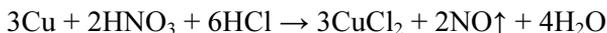


Медь окисляется до оксида меди (I) Cu_2O при недостатке кислорода и 200 °C и до оксида меди (II) CuO при избытке кислорода и температурах порядка 400...500 °C. Медный порошок реагирует с хлором, серой (в жидком сероуглероде) и бромом (в эфире), при комнатной температуре с образованием хлорида CuCl_2 , сульфида CuS и бромида CuBr_2 соответственно.

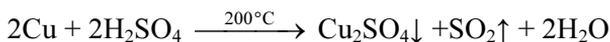
В присутствии кислорода медь реагирует с неокисляющими минеральными кислотами, например разбавленной хлороводородной кислотой по реакции:



Медь окисляется концентрированными серной и азотной кислотами, «царской водкой» до $\text{Cu}(\text{II})$:



При взаимодействии с безводной серной кислотой при температуре 200°C образуется сульфат меди (I) по реакции:



Благодаря высокой электро- и теплопроводности (занимает второе место по электропроводности среди металлов после серебра), медь широко применяется в электротехнике для изготовления силовых кабелей, проводов, обмоток энергосберегающих электроприводов и силовых трансформаторов, а также в различных теплообменных устройствах.

В связи с высокой механической прочностью, но одновременно пригодностью для механической обработки, медные бесшовные трубы круглого сечения получили широкое применение для транспортировки жидкостей и газов: во внутренних системах водоснабжения, отопления, газоснабжения, системах кондиционирования и холодильных агрегатах.

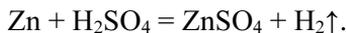
В различных областях промышленности широко распространены сплавы на основе меди: латунь – с цинком; бронза – с оловом и другими элементами; мельхиор – с никелем; баббит – со свинцом и другие.

Примеры решения задач

Задача 1. Технический цинк массой 1,32 г обработали избытком раствора серной кислоты. Выделившийся водород занял при нормальных условиях (н.у.) объем 448 мл. Определите массовую долю цинка в техническом металле.

Решение:

Запишем уравнение реакции:



Запишем соотношение:

$$\frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d}.$$

Для данной реакции:

$$\frac{n(\text{Zn})}{1} = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1} = \frac{n(\text{ZnSO}_4)}{1} = \frac{n(\text{H}_2)}{1}.$$

Определим количество вещества цинка:

$$n(\text{Zn}) = n(\text{H}_2) = \frac{0,448 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,02 \text{ моль}.$$

Определим массу цинка:

$$m(\text{Zn}) = n(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) = \frac{0,448 \text{ моль}}{22,4} \cdot 65 \text{ г/моль} = 1,30 \text{ г}.$$

Определим массовую долю цинка:

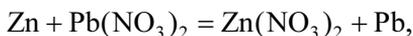
$$\omega(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{m_{\text{тех цинк}}} \cdot 100 \% = 98,5 \%$$

Ответ: массовая доля цинка в техническом металле – 98,5 %.

Задача 2. Цинковую пластинку массой 80 г погрузили в раствор нитрата свинца (2+). Через некоторое время масса пластинки стала равной 94,2 г. Какая масса цинка перешла в раствор в виде ионов? Какая масса свинца осадилась на пластинке?

Решение:

Пользуясь рядом стандартных электродных потенциалов, находим, что $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$, $E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ В}$. Следовательно, цинк взаимодействует с раствором нитрата свинца. Запишем уравнение реакции:



Введем обозначения: $m(\text{Zn})$ – масса растворившегося цинка; $m(\text{Pb})$ – масса осажденного свинца; m_1 – исходная масса пластинки; m_2 – конечная масса пластинки.

Изменение массы пластинки связано с осаждением свинца (увеличение массы) и растворением цинка (уменьшение массы). Следовательно,

$$m_1 - m_2 = m(\text{Pb}) - m(\text{Zn}) = 94,2 - 80 = 14,2 \text{ г} \quad (\text{а})$$

Определим количество веществ цинка и свинца, которые приняли участие в реакции:

$$n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} \quad n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{65} \text{ моль}$$

$$n(\text{Pb}) = \frac{m(\text{Pb})}{M(\text{Pb})} \quad n(\text{Pb}) = \frac{m(\text{Pb})}{207} \text{ моль}$$

Из уравнения реакции следует, что $n(\text{Zn}) = n(\text{Pb})$, следовательно,

$$\frac{m(\text{Zn})}{65} = \frac{m(\text{Pb})}{207}. \quad (\text{б})$$

Решая систему уравнений (а) и (б), находим:

$$m(\text{Zn}) = 6,5 \text{ г}; m(\text{Pb}) = 20,7 \text{ г}$$

Ответ: масса цинка – 6,5 г, масса свинца – 20,7 г.

Задача 3. Определите минимальный объем раствора азотной кислоты 80 % плотностью 1,45 г/мл, который потребуется для растворения 10,8 г серебра.

Решение:

Запишем уравнение реакции:



Запишем соотношение:

$$\frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d}$$

для данной реакции:

$$\frac{n(\text{Ag})}{1} = \frac{n(\text{HNO}_3)}{2} = \frac{n(\text{AgNO}_3)}{1} = \frac{n(\text{NO}_2)}{1} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{1}$$

Тогда $n(\text{HNO}_3) = 2 \cdot n(\text{Ag}) = 2 \cdot 0,1 = 0,2$ моль

$$n(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = \frac{10,8}{108} = 0,1 \text{ моль}$$

$m(\text{HNO}_3) = n(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3) = 0,2 \text{ моль} \cdot 63 \text{ г/моль} = 12,6 \text{ г}$.

Определим массу раствора азотной кислоты с массовой долей $\omega(\text{HNO}_3) = 0,8$ (80 %), в котором будет содержаться HNO_3 массой 12,6 г.

$$m_{\text{р-ра}}(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{\omega(\text{HNO}_3)} = \frac{12,6}{0,8} = 15,75 \text{ г}$$

Рассчитаем требуемый объем раствора:

$$V = \frac{m(\text{HNO}_3)}{\rho} = \frac{15,75}{1,45} = 10,8 \text{ мл}$$

Ответ: для растворения 10,8 г серебра потребуется 10,8 мл раствора азотной кислоты с массовой долей 80 %.

Вопросы для самоподготовки

1. Какой из приведенных металлов взаимодействует с разбавленной серной кислотой: серебро, медь, ртуть, железо? Напишите уравнение реакции.

2. Какие из указанных металлов взаимодействуют с водой в обычных условиях и при нагревании: магний, железо, кальций, натрий?

3. Протекание каких из указанных реакций возможно?



Напишите уравнения реакций.

4. Какие из металлов реагируют и с кислотой, и со щелочью: кадмий, цинк, магний, алюминий? Напишите уравнения реакций.

5. Почему горящий магний нельзя тушить водой?

6. Какую кислоту следует взять для растворения медно-серебряного сплава: хлороводородную или азотную? Напишите уравнение реакции.

7. Какой металл не растворяется в концентрированной азотной кислоте: серебро, медь, свинец, золото, олово?

8. Вычислите объем газа (н.у.), выделившегося при действии раствора щелочи на олово массой 1,19 г.

9. На сплав цинка с магнием массой 2 г действовали избытком раствора щелочи. При этом выделилось 5,6 л водорода (н.у.). Какова массовая доля (%) магния в сплаве?

10. Рассчитайте объем водорода, выделившегося при взаимодействии кальция массой 2 г с избытком воды.

11. Железная пластина погружена в раствор сульфата меди. После окончания реакции масса пластинки увеличилась на 2 г. Рассчитайте массу выделившейся из раствора меди.

12. Можно ли получить кальций восстановлением оксида кальция алюминием. Ответ обосновать расчетом энергии Гиббса реакции



13. На медных предметах можно видеть зеленый налет основного карбоната меди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Составьте уравнение реакции образования этой соли, имея в виду, что реакция протекает в присутствии меди, кислорода и углекислого газа.

14. Карбонатная жесткость равна 5 ммоль/л. вычислите, какое количество $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ содержится в 5 литрах этой воды.

15. Сколько гашеной извести необходимо прибавить к 1 м³ воды, чтобы устранить временную ее жесткость, равную 7,2 ммоль/л.

Литература к главе 9

1. *Агасян Э.П., Корытин А.А., Котенева И.В., Мясоедов Е.М.* Помощник в решении примеров и задач и в освоении курса «Химия в строительстве». Учебное пособие. Под ред. проф., докт. хим. наук В.И. Сидорова. М.: Издательство АСВ, 2008.

2. *Гершберг А.Е.* Металлы и электричество. М.: Левша, 2004.

3. *Коровин Н.В.* Общая химия. М.: Высшая школа, 2009.

4. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: «Химия», 2000.

5. *Павлов Н.Н.* Общая и неорганическая химия. М.: Дрофа, 2002.

6. *Сидоров В.И., Платонова Е.Е., Никифорова Т.П.* Общая химия: Учебник. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.

7. *Сидоров В.И., Агасян Э.П., Никифорова Т.П.* и др. Химия в строительстве. Учебник для вузов. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.

8. *Фримантл М.* Химия в действии: В 2-х частях. Ч.2. М.: Изд. «Мир», 1998.

9. Henderson W. Main Group Chemistry. RSC. 2000.

10. Walsh K.A. Beryllium Chemistry and Processing. ASM. 2009.

Глава 10. Основы электрохимии.

Коррозия металлов

10.1. Основные электрохимические понятия

Электрохимия – это раздел химической науки, который изучает физико-химические процессы, происходящие под действием электрического тока или сопровождающиеся возникновением электрического тока.

Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы: процессы превращения химической энергии в электрическую, что имеет место в гальванических элементах и процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз). Все эти процессы находят широкое применение.

Законы Фарадея. В 1833 г. английский ученый М. Фарадей открыл законы, определяющие зависимость между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, испытавшего химические превращения на электроде. Законы Фарадея можно сформулировать в следующем виде:

1) количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества;

2) массы прореагировавших на электродах веществ при прохождении постоянного количества электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

При превращении одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96 484, или округленно 96 500 Кл (А·с). Эта величина называется постоянной Фарадея – F .

Понятие об электродном потенциале металла

Если металл опустить в воду, то поверхностные ионы металла будут взаимодействовать с полярными молекулами воды (*рис. 10.1*). В результате взаимодействия гидратированные ионы переходят в водную среду, которая заряжается положительно, а металл – отрицательно (поскольку на нем появляется избыток электронов). Положительно заряженные частицы притягиваются к отрицательно заряженной поверхности (*рис. 10.2*). На границе металл-раствор возникает *двойной электрический слой* и устанавливается равновесие:



или можно записать, не включая гидратационную воду:

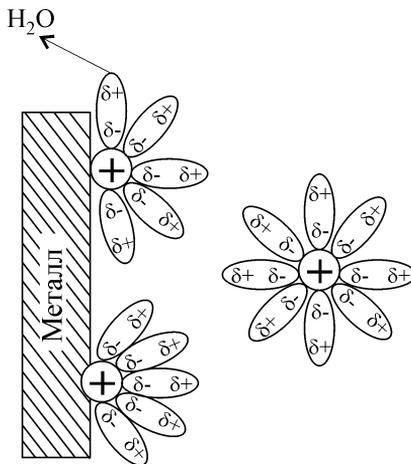


Рис 10.1. Гидратация ионов металла при погружении металла в воду

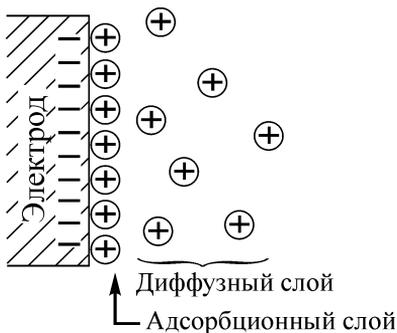


Рис. 10.2. Схема возникновения двойного электрического слоя

Концентрация ионов металла в растворе невелика. У каждого металла способность отдавать ионы неодинакова и, следовательно, на их поверхности остается неодинаковое число электронов. Это зависит от свойств самого металла, прочности связи иона в металле, энергии гидратации иона металла. Как можно видеть на схеме, представленной на *рис. 10.3*, способность отдавать свои ионы в раствор у металла I выше, чем у металла II. Если в воду ввести некоторое ко-

личество ионов металла, например Me^{n+} , добавив растворимую соль $MeSO_4$, то равновесие сместится влево, что вызовет уменьшение отрицательного заряда пластины.

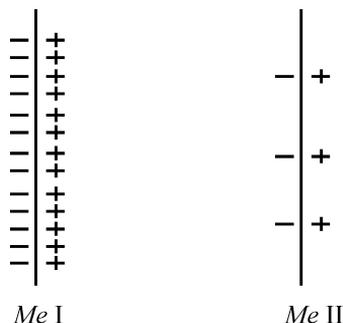


Рис. 10.3. Схема, иллюстрирующая неодинаковую способность отдавать электроны

Значительное повышение концентрации ионов металла может даже изменить знак заряда металлической поверхности на положительный (для металлов, расположенных за водородом).

Итак, если металл погружается в воду или раствор соли этого металла, на границе раздела фаз возникает *двойной электрический слой и разность потенциалов*.

Электродом называют проводник, имеющий электронную проводимость (проводник 1-го рода), находящийся в контакте с ионным проводником (проводник 2-го рода). Так, металл Me , опущенный в раствор соли $MeSO_4$ – типичный электрод.

Состояние равновесия электродного процесса определяется *электродным потенциалом металла* – $E_{Me^{n+}/Me}$, представляющим собой разность потенциалов на границе металл - раствор.

Величина электродного потенциала зависит от свойств металла, концентрации ионов данного металла в растворе и температуры. Эта зависимость в состоянии равновесия выражается уравнением Нернста:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

Для достаточно разбавленных растворов $a_{Me^{n+}} = [Me^{n+}]$, тогда

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Me^{n+}],$$

где $E_{Me^{n+}/Me}^0$ – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; T – температура по Кельвину; F – постоянная Фарадея, равная $96\,487 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; n – заряд иона металла (число электронов, участвующих в электродном процессе для одного атома металла).

Подставив в формулу численные значения Констант (R и T) и заменив натуральный логарифм десятичным (коэффициент перехода $-2,3$), получаем для температуры $298,15 \text{ К}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$):

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}].$$

Если $[Me^{n+}] = 1 \text{ моль/л}$, то $E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^0$ – стандартный электродный потенциал.

Водородный электрод

Непосредственно измерить абсолютное значение электродного потенциала нельзя, но его можно измерить по отношению к другому электроду. Электродные потенциалы измеряют по отношению к нормальному водородному электроду. Водородный электрод представляет собой пластину из губчатой платины Pt, опущенную в раствор кислоты H_2SO_4 , через который пропускается газообразный водород (рис. 10.4).

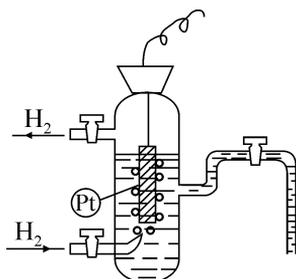
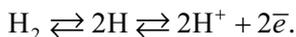


Рис. 10.4. Водородный электрод

Платина относится к металлам высокой химической стойкости. Такие металлы практически не отдают свои ионы в раствор. Их называют инертными, индифферентными. Однако, на их поверхности

(особенно, когда она достаточно неоднородна), возможна, адсорбция молекул, в частности молекул водорода H_2 . Газообразный водород адсорбируется на поверхности платины Pt. Для увеличения адсорбирующей способности ее покрывают слоем губчатой платины. На поверхности платины, насыщенной водородом, устанавливается равновесие:



Абсолютное значение водородного электрода неизвестно, но условно считают, что потенциал стандартного водородного электрода равен нулю:

$$E_{2H^+/H_2} = 0,$$

когда $P_{H_2} = 101\,325$ Па (760 мм рт.ст.), $T = 298$ К (25 °С), $[H^+] = 1$ моль/л.

Стандартный электродный потенциал металла

Электрод, потенциал которого сравнивается с потенциалом водородного электрода, должен находиться в тех же условиях. На *рис. 10.5*. Представлен прибор для измерения электродного потенциала металла.

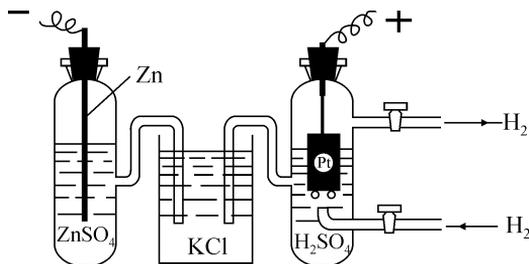


Рис. 10.5. Прибор для измерения электродного потенциала металла

Если цинковую пластину, погруженную в раствор $ZnSO_4$ (с концентрацией ионов цинка $[Zn^{2+}] = 1$ моль/л и $T = 298$ К, при определении стандартного электродного потенциала), соединить с водородным электродом, то в системе возникает электродвижущая сила

(ЭДС), которую можно измерить. Для измерения ЭДС применяю компенсационный метод, при использовании которого потенциалы на электродах сохраняются постоянными. Тогда измеряемая ЭДС в этих условиях – стандартный электродный потенциал металла, например $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ В}$.

Величины стандартных электродных потенциалов служат обоснованием *ряда стандартных электродных потенциалов* (ранее использовали название – ряд напряжений, прил. 5), который в общих чертах имеет вид:

K...	Mg...	Al...	Zn...	Fe...	Sn...	H...	Cu...	Ag...	Pt
-2,93	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,14	0,00	+0,34	+0,80	+1,19

Чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем выше восстановительная способность атомов этого металла и ниже окислительная способность его ионов.

Следует отметить, что изменение условий (отклонение условий от стандартных, замена воды неводными растворителями) может менять взаимное расположение металлов в ряду стандартных электродных потенциалов.

Так как металлы имеют разные значения электродных потенциалов, то соединение двух электродов из разных металлов в единую систему приводит к возникновению ЭДС (появлению тока).

Гальванические элементы, их типы

Гальванический элемент – это устройство, создающее ЭДС в результате протекания химических реакций на электродах. Первый гальванический элемент – элемент Вольта состоял из медных и цинковых пластин, разделенных сукном, смоченным раствором серной кислоты (рис. 10.6).

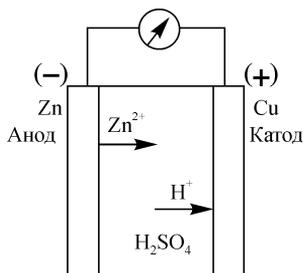


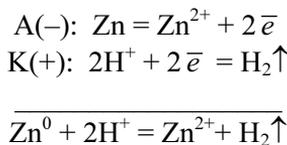
Рис. 10.6. Схема элемента Вольта

На поверхности раздела цинка и серной кислоты идет реакция: $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$. Электроны накапливаются на цинковом электроде и заряжают его отрицательно. На медной пластинке также возникает отрицательный заряд, но величина его меньше, чем на цинковой пластинке. Если их соединить проводником (внешняя цепь), то под действием возникающей разности потенциалов электроны будут перемещаться от цинкового электрода к медному. Эти электроны на медном электроде связываются ионами водорода:

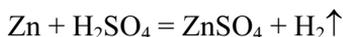


Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется анодом, его считают отрицательным. Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется катодом, его считают положительным.

Суммарное уравнение процесса, протекающего при работе элемента Вольта, можно получить, сложив уравнение анодного и катодного процессов:



В молекулярной форме:



Чем отличаются процессы в гальванических элементах от обычных окислительно-восстановительных реакций? В гальванических элементах процесс перехода электронов от восстановителя к окислителю осуществляется через внешнюю цепь. Работа гальванического элемента основана на пространственном разделении процесса отдачи и присоединения электронов, в гальваническом элементе химическая энергия превращается в электрическую.

В процессе работы элемента Вольта происходит изменение потенциала катода и анода. Изменение потенциала электрода при прохождении тока называется *поляризацией*. Около анода концентрация ионов цинка увеличивается, его потенциал становится положительнее, а на катоде образующийся водород препятствует подходу к

электроду ионов водорода, что вызывает смещение потенциала медного электрода в сторону более отрицательных значений. Процесс устранения поляризации называется *деполяризацией*. Концентрационную поляризацию можно в значительной степени уменьшить перемешиванием раствора. Химическую поляризацию можно снизить введением специальных веществ – деполяризаторов, вступающих в реакцию с продуктами, обуславливающими поляризацию.

Необходимо отметить, что элемент Вольта является необратимым, т.е. его нельзя привести в исходное состояние, пропуская электрический ток от внешнего источника в обратном направлении (серная кислота расходуется).

Элемент Даниэля-Якоби состоит из цинковой пластины, опущенной в раствор сульфата цинка $ZnSO_4$, и медной пластины, опущенной в раствор сульфата меди $CuSO_4$ (рис. 10.7).

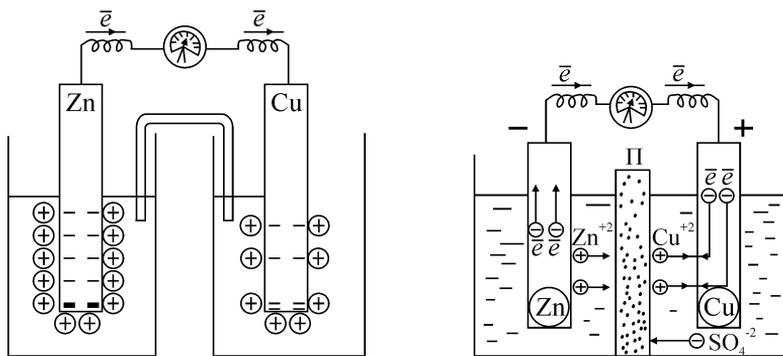
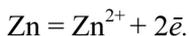
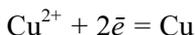


Рис. 10.7. Гальванический элемент Даниэля-Якоби с применением соединительной трубки – а, с пористой перегородкой между растворами – б

И медь, и цинк заряжаются отрицательно, но у цинка отрицательный заряд выше. Цинковая и медная пластины соединяются металлическим проводником. На цинковом электроде происходит окисление атомов цинка, ионы цинка переходят в раствор:



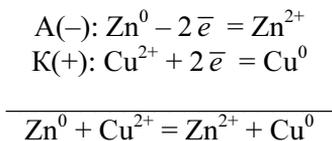
Электроны перемещаются по металлическому проводнику во внешней цепи к медному электроду и, достигая границы раствора, захватываются катионами меди. На катоде идет восстановление ионов меди:



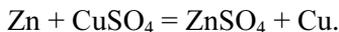
В элементе Даниэля-Якоби происходит непрерывный процесс растворения цинка и осаждения меди, сопровождаемый движением электронов от цинка к меди во внешней цепи. Таким образом возникает разность потенциалов и появляется электрический ток, который может быть измерен при помощи измерительного прибора, включенного между цинковым (отрицательным полюсом) и медным (положительным полюсом) электродами. Наблюдаемая разность потенциалов, называемая *электродвижущей силой (ЭДС)* электрохимической цепи, возникает в результате окислительно-восстановительной реакции, протекающей между цинком и катионами меди.

Принято считать, что движение тока противоположно направлению движения электронов, т.е. электрический ток, возникающий во внешней цепи, направлен от меди к цинку. Ток течет от электрода с более положительным потенциалом к электроду с более отрицательным потенциалом. Знак плюс приписывают более положительному медному электроду, знак минус – более отрицательному цинковому. Таким образом, электрическая энергия электрохимической цепи является следствием соответствующих электрохимических процессов, протекающих на обоих электродах.

Суммарное уравнение процесса, протекающего при работе элемента Даниэля-Якоби можно получить, сложив уравнение анодного и катодного процесса:



В молекулярной форме:



Элемент Даниэля-Якоби можно записать также следующим образом:¹



¹При схематической записи слева располагают отрицательный электрод, справа – положительный; границу раздела между проводником 1-го рода и проводником 2-го рода обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода – двумя чертами.

В отличие от элемента Вольта элемент Даниэля-Якоби является обратимым. Пропуская ток от внешнего источника в обратном направлении, можно привести элемент в исходное состояние.

Если в гальваническом элементе протекает суммарная электродная реакция:



то ЭДС ($E_{\mathcal{E}}$) этого элемента описывается уравнением:

$$E_{\mathcal{E}} = E_{\mathcal{E}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b \cdot a_D^d}{a_L^l \cdot a_M^m},$$

где $E_{\mathcal{E}}^0$ – стандартная ЭДС; a_B, a_D, a_L, a_M – активности реагирующих веществ и продуктов реакции.

Уравнение для расчета ЭДС элемента Даниэля-Якоби:

$$E_{\mathcal{E}} = E_{\mathcal{E}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}}}.$$

Так как активности твердых меди и цинка принимаются равными единице, $a_{\text{ТВ}} = 1$, то уравнение записывается:

$$E_{\mathcal{E}} = E_{\mathcal{E}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

Стандартную ЭДС – $E_{\mathcal{E}}^0$ гальванического элемента можно рассчитать по разности стандартных электродных потенциалов электродов:

$$E_{\mathcal{E}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Типы гальванических элементов

1. Элементы с разнородными электродами, например, элемент Вольта, элемент Даниэля-Якоби.

2. Концентрационные элементы. Например, если один медный электрод погружен в концентрированный раствор сульфата меди, а другой в разбавленный, то замыкая цепь, медь будет растворяться с электрода, находящегося в разбавленном растворе (анод), и осажаться на другом электроде (катоде) – *рис. 10.8*.

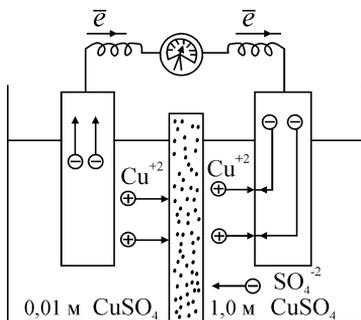
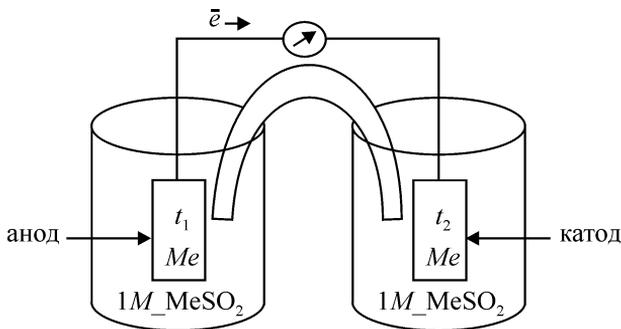


Рис. 10.8. Концентрационный гальванический элемент

3. Термогальванический элемент представляет из себя электроды из одного и того же металла, имеющие разную температуру, погруженные в электролит одинакового состава – см. *рис. 10.9*. Эти элементы менее изучены, хотя они могут возникать в теплообменниках, паровых котлах и аналогичном оборудовании.



$$t_1 > t_2$$

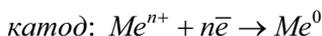
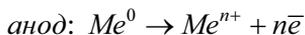


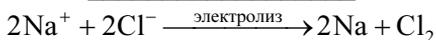
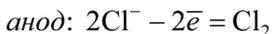
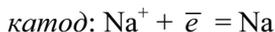
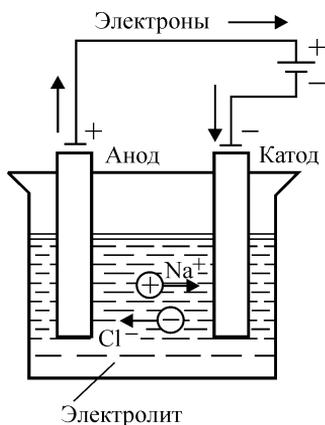
Рис. 10.9. Термогальванический элемент

Как уже было отмечено ранее, гальванические элементы делят на необратимые (первичные) и обратимые (вторичные). Вторичные элементы можно заряжать путем пропускания тока в обратном направлении. Такие гальванические элементы называют аккумуляторами.

Электролиз

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через расплав или раствор электролита.

Сущность электролиза состоит в осуществлении за счет электрической энергии химических реакций – восстановления на катоде и окисления на аноде. При этом катод отдает электроны катионам, а анод принимает электроны от анионов (рис. 10.10).

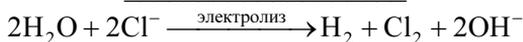
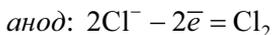
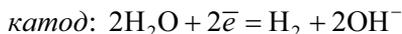


или



Рис. 10.10. Схема электролиза расплава NaCl

При электролизе растворов в катодных процессах могут участвовать молекулы воды. Например, при электролизе раствора NaCl:



или в молекулярном виде:



Варианты катодных процессов:

1. Катионы металлов, имеющие больший стандартный электродный потенциал, чем у водорода, при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде;

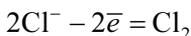
2. Катионы металлов, имеющих малый стандартный электродный потенциал (от лития до алюминия включительно), не восстанавливаются на катоде, вместо них восстанавливаются молекулы воды;

3. Катионы металлов, расположенные в ряду стандартных электродных потенциалов от алюминия до свинца включительно при электролизе на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

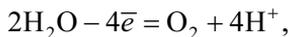
Если водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке уменьшения алгебраической величины стандартного электродного потенциала соответствующего металла.

Характер анодных реакций:

на *нерастворимом аноде* (уголь, графит, платина, иридий) происходит окисление ионов безкислородных кислот, например:

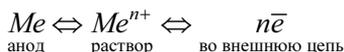


или молекул воды:



если раствор содержал анионы кислородсодержащих кислот.

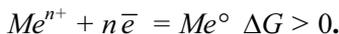
Растворимый анод при электролизе сам подвергается окислению, т.е. посылает электроны во внешнюю цепь, растворяется:



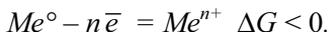
10.2. Коррозия, определения и виды коррозионных разрушений

Ранее уже отмечалось, что большинство металлов находится в окисленном состоянии (окисленное состояние является термодина-

мически устойчивым). Поэтому получение металлов из природных соединений связано со значительными затратами энергии:



В результате взаимодействия с окружающей средой металл переходит в состояние положительно заряженного иона. Так как окисленное состояние металла является термодинамически устойчивым, то процесс разрушения металла протекает самопроизвольно и связан с уменьшением свободной энергии Гиббса:



Коррозия металлов – это процесс разрушения металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. Какие возможны типы коррозионных разрушений?

1. *Сплошная коррозия*. Коррозия называется сплошной, если она охватывает всю поверхность металла. Сплошная коррозия может быть равномерной (рис. 10.11, а), если процесс протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла, и неравномерной (рис. 10.11, б), когда скорость процесса неодинакова на различных участках поверхности. Равномерная коррозия наблюдается, например, при коррозии железных труб на воздухе.

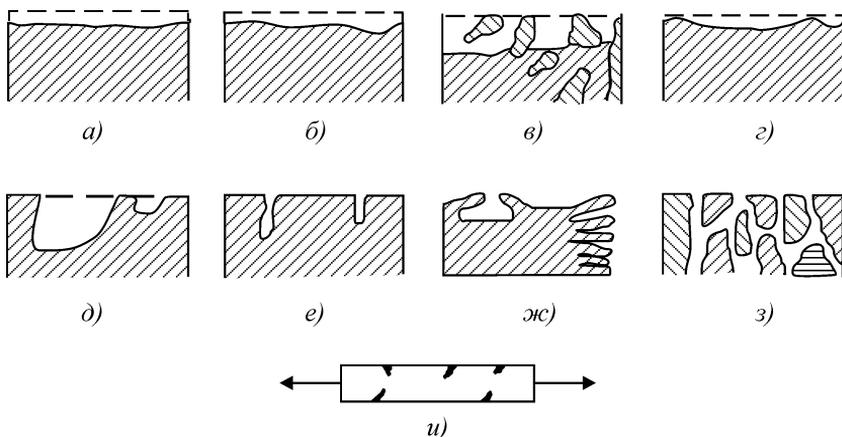


Рис. 10.11. Типы коррозионных разрушений.

а – сплошная равномерная; б – сплошная неравномерная; в – избирательная; г – пятнами; д – язвенная; е – точечная (питтинговая); ж – подповерхностная; з – межкристаллитная; и – коррозионное растрескивание

2. Избирательная коррозия. В случае избирательной коррозии происходит преимущественное растворение одного или нескольких компонентов сплава (*рис. 10.11, в*). Например, в морской воде в сплаве Zn – (50 %) Cu разрушается цинк.

3. Местная (локальная) коррозия охватывает отдельные участки поверхности металла (*рис. 10.11, г, д, е*). Местная коррозия может быть выражена в виде отдельных пятен, не сильно углубленных в толщу металла (*рис. 10.11, г*); язв – разрушений, имеющих вид раковины, сильно углубленной в толщу металла (*рис. 10.11, д*) или точек (питтингов), глубоко проникающих в металл (*рис. 10.11, е*).

Первый вид наблюдается, например, при коррозии латуни в морской воде. Язвенная коррозия отмечена у сталей в грунте, а питтинговая – у аустенитной хромоникелевой стали в морской воде. Питтинговая коррозия является наиболее опасным видом коррозии, так как процесс протекает на большую глубину.

4. Подповерхностная коррозия (*рис. 10.11, ж*) начинается на поверхности, но затем распространяется в глубине металла. Продукты коррозии оказываются сосредоточенными в полостях металла. Этот вид коррозии вызывает вспучивание и расслоение металлических изделий.

5. Межкристаллитная коррозия (МКК). Межкристаллитная коррозия распространяется по границам зерен (кристаллитов),¹ составляющих металл. В этом случае часто внешний вид металла не изменяется, а механические свойства значительно снижаются (*рис. 10.11, з*).

6. Коррозионное растрескивание, коррозионная усталость (*рис. 10.11, и*). Довольно часто встречаются случаи разрушения металла при совместном воздействии коррозионной среды и механических напряжений. Коррозионное растрескивание – это разрушение металлов и сплавов при одновременном воздействии коррозионной среды и растягивающих механических напряжений, приводящих к ускоренному образованию трещин. Коррозионная усталость металлов – это хрупкое разрушение их в результате образования трещин транскристаллитного характера при одновременном воздействии коррозионной среды и переменных (циклических) напряжений, обычно не превышающих предел упругости.

¹Кристаллы поликристаллического тела имеют неправильную форму и в отличие от правильно ограненных кристаллов называются кристаллитами или зернами.

10.3. Химическая и электрохимическая коррозия

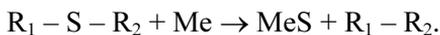
Возможны два механизма коррозии: химический и электрохимический.

Химическая коррозия – процесс разрушения металла в результате протекания гетерогенных реакций без возникновения тока в системе. Химическая коррозия может быть газовой и жидкостной.

Газовая коррозия протекает при контакте металла с сухими газами (O_2 , H_2S , SO_2 , Cl_2 , пары воды, CO_2 и др.) при высокой температуре. Например:

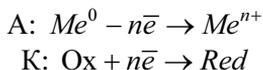


Жидкостная коррозия протекает в неэлектролитах: жидкий бром, нефть, бензин и др. Например, в нефти могут содержаться соединения – органические сульфиды, $R_1 - S - R_2$, которые реагируют с металлами:



Электрохимическая коррозия. Чаще коррозия протекает по электрохимическому механизму: в почве, в атмосферных условиях, в морской воде. Электрохимическая коррозия протекает в средах, имеющих ионную проводимость (в электролитах).

Электрохимический механизм связан с протеканием двух сопряженных процессов: анодного растворения металла и катодного восстановления окислителя:



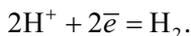
где Ox – окислитель: O_2 , O_3 , ионы H^+ , Fe^{3+} и др.; Red – его восстановленная форма.

При этом протекают два сопряженных процесса, в системе возникает электрический ток. Электрохимический механизм коррозии сводится к работе гальванического элемента. Основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов в гальваниче-

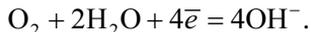
ском элементе является отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из металла, а перемещаются внутри металла.

Процесс отвода электронов с катодных участков называется деполяризацией. Вещества, при участии которых осуществляется деполяризация, называются деполяризаторами. На практике чаще всего приходится встречаться с двумя типами деполяризации: водородной и кислородной. Тип деполяризации (катодный процесс) зависит от реакции среды раствора электролита.

Возможны следующие катодные процессы при протекании коррозии по электрохимическому механизму. Основным катодным процессом в кислых средах, а для Mg, Ca и активированного алюминия, т.е. не содержащего защитной оксидной пленки, в нейтральных средах является *водородная деполяризация*:



В нейтральной и щелочной средах, содержащих молекулярный кислород, на катоде протекает *кислородная деполяризация*:



Какие можно выделить причины возникновения анодных и катодных участков (т.е. электрохимической гетерогенности)?

1. Контакт двух разных металлов, например железа и меди (рис. 10.12). В большинстве случаев внешние условия отличаются от стандартных, поэтому возникающие потенциалы металлов не будут стандартными. В данном случае имеет значение, какой из металлов имеет более отрицательный потенциал. Для получения ответа на этот вопрос можно пользоваться рядом стандартных электродных потенциалов:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}, \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}.$$

В кислой среде, так как $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$, то контакт двух металлов приводит к тому, что разрушаться будет железо, т.е. на анодном участке будет происходить процесс окисления железа, а на катодном, которым в данном случае является медь, – процесс деполяризации ионами водорода, которые присутствуют в электролите:

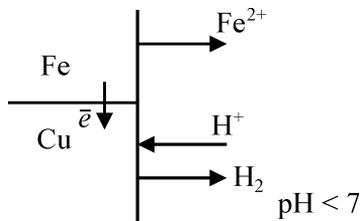
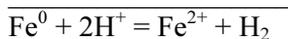
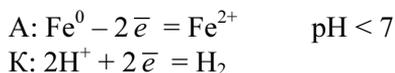


Рис. 10.12. Контакт металлов: железо – медь, в кислой среде

Схема возникающего короткозамкнутого гальванического элемента выглядит следующим образом:



Если контакт двух металлов происходит в нейтральной среде, например, в водном растворе хлорида натрия¹, то анодный процесс будет таким же, как и в предыдущем случае, а на катоде энергетически более выгодным становится восстановление кислорода:

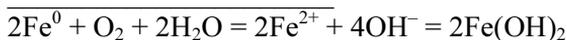
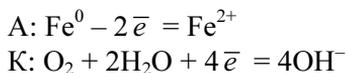


Схема короткозамкнутого гальванического элемента:

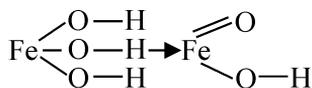


В большинстве сред, за исключением растворов минеральных кислот, при коррозии железа образуются нерастворимые продукты коррозии – ржавчина.

Первичный анодный процесс приводит к образованию ионов Fe^{2+} . В нейтральных растворах образуется $\text{Fe}(\text{OH})_2$, растворимость которого равна $1,64 \times 10^{-3}$ г/л. При наличии в растворе O_2 протекает

¹Водный раствор хлорида натрия находится в контакте с воздухом.

дальнейшая реакция: $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4 \text{Fe}(\text{OH})_3$. Образующийся в данной реакции гидроксид железа (III) имеет растворимость $\approx 4,8 \times 10^{-8}$ г/л. Гидроксид железа (III) переходит в оксигидроксид:



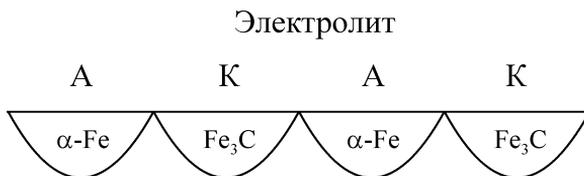
и далее в оксид железа (III).

Образование продуктов коррозии (ржавчины) происходит в растворе в непосредственной близости от корродирующей поверхности. Ржавчина покрывает металл рыхлым слоем. Она обладает плохим сцеплением с металлической поверхностью и поэтому плохо защищает железо от коррозии.

Состав ржавчины изменяется в зависимости от условий, например, в атмосферных условиях в состав продуктов коррозии могут входить различные модификации FeOOH и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поэтому состав ржавчины выражают общей формулой:



2. Контакт металла и его соединения. Например, сталь¹ содержит кристаллы цементита Fe_3C , которые по отношению к железу выступают в качестве катода (рис. 10.13).



Пример: сталь содержит кристаллы цементита (Fe_3C), которые по отношению к железу выступают в роли катода

Рис. 10.13. Контакт металла $\alpha\text{-Fe}$ и его соединения Fe_3C :
анод – $\alpha\text{-Fe}$, катод – Fe_3C

¹Сталью называют железноуглеродистые сплавы с содержанием углерода до 2 %.

3. Неодинаковый доступ воздуха (кислорода) к участкам поверхности металла, неравномерная аэрация (*рис. 10.14*).

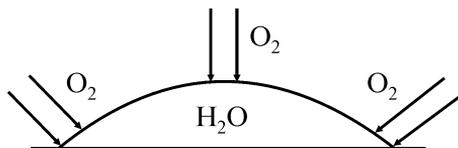
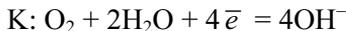
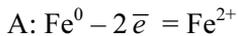


Рис. 10.14. Неравномерный доступ кислорода к участкам металла, на поверхность которого нанесена капля воды.

Электродный потенциал окисленного участка выше, чем неокисленного. Окисленные участки выполняют функцию катода. Так, например, если на стальной предмет нанести каплю воды, то корродировать будет средняя, а не внешняя часть смоченного металла (*рис. 10.14*). В середине капли доступ воздуха к металлу затруднен, и этот участок выполняет функцию анода. На участках с большим доступом O_2 протекает катодный процесс.

4. Неодинаковый уровень механических напряжений (неодинаковая механическая обработка одного и того же металла). При всех видах механической обработки затраченная энергия частично превращается в тепловую, а частично идет на увеличение поверхностной энергии обработанного участка. В результате обработанная часть обладает повышенным запасом энергии. Более деформированные (более напряженные) участки металла являются анодами (*рис. 10.15*).

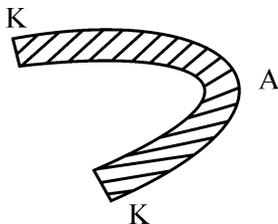


Рис. 10.15. Неодинаковый уровень механических напряжений: анод – более деформированный участок, катод – менее деформированный участок

5. Неоднородность жидкой фазы, неодинаковая концентрация жидкой фазы, неодинаковое значение рН жидкой фазы.

6. Неодинаковые физические условия: разность температур. Более нагретые участки являются анодами (рис. 10.16).

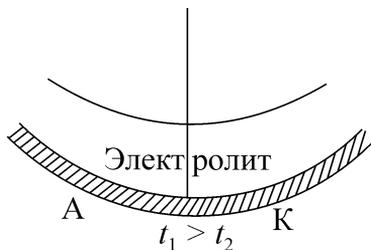


Рис. 10.16. Неодинаковые условия: разность температур приводит к возникновению анодных (температура выше) и катодных участков

7. Неравномерное наложение внешнего электрического поля. Анодные и катодные участки могут возникнуть под действием так называемых «блуждающих токов», токов утечки из электрических цепей или любых токов, попадающих в почву от внешних источников. На рис. 10.17 представлена схема возникновения «блуждающих токов» от трамвайной линии.

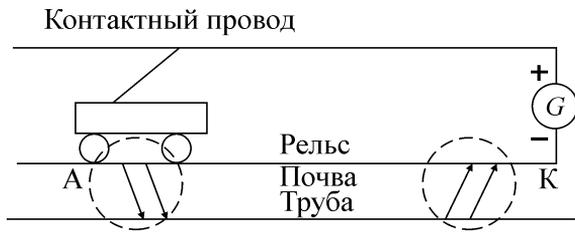
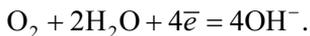
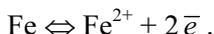


Рис. 10.17. Схема коррозии «блуждающими токами»

Вследствие плохого контакта рельсов на стыках и недостаточной изоляции их от земли, часто ток выходит в почву и находит пути с низким сопротивлением, например, подземные газопроводы, водопроводные трубы. В зоне К вблизи рельса восстанавливается кислород, растворенный во влаге грунта. В результате создается избыток ионов OH^- :



Наличие этих ионов смещает равновесие, имеющееся на поверхности металла, из которого сделано подземное сооружение, например, железная труба:



Связывание ионов железа гидроксид-ионами приводит к появлению в данном месте трубы повышенной концентрации избыточных электронов, эти электроны начинают перемещаться вдоль трубы.

Одновременно в зоне А происходит окислительный процесс. Металл рельса разрушается. Таким образом, в зоне К корродирует подземная труба, в зоне А, – рельс. Переменный ток вызывает меньшие разрушения, чем постоянный, а токи высокой частоты – большие разрушения, чем токи низкой частоты.

8. При субмикро-электрохимической неоднородности (наличие дислокаций кристаллической решетки, различие в расположении атомов, термическая флуктуация атомов металла и молекул или ионов раствора) наблюдаются достаточно быстрые, а иногда и непрерывно флуктуирующие перемещения анодных и катодных участков на поверхности, следствием чего будет равномерный вид разрушения поверхности. В этом случае можно условно рассматривать всю поверхность, работающую одновременно как анод и как катод. Таким образом, электрохимический механизм, предполагающий существование двух сопряженных элементарных процессов (анодного и катодного), с необходимостью должен допускать и их дифференциацию либо в пространстве (на разных участках поверхности), либо во времени (в одной точке поверхности).

10.4. Защита от коррозии

Все методы защиты металлов от коррозии условно делят на следующие группы:

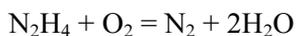
- изменение свойств коррозионной среды;
- ингибиторная защита;
- изоляция поверхности металла от окружающей среды;
- электрохимическая защита;
- применение конструкционных металлических материалов с повышенной коррозионной стойкостью;
- рациональное конструирование.

Классифицировать все разнообразные методы защиты металлов от электрохимической коррозии наиболее рационально не только по условиям их применения или технологии осуществления, как это сделано выше, а на основе теории процесса с учетом механизма действия каждого метода.

Изменение свойств коррозионной среды. Значительное изменение состава коррозионной среды может быть достигнуто одним из перечисленных способов:

- удалением кислорода при помощи деаэрации раствора, насыщения его азотом или добавления в него поглотителей кислорода;
- удалением кислот путем нейтрализации раствора гашеной известью или едким натром;
- удалением солей из воды, идущей на питание паровых котлов, путем обработки ее ионообменными смолами.

Для снижения концентрации растворенного кислорода добавляют гидразин или сульфит натрия. Между гидразином и растворенным кислородом идет реакция:

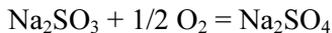


Избыток гидразина разлагается на аммиак и азот:



Присутствие в воде аммиака ведет к увеличению щелочности и поэтому имеет положительный эффект.

Применение сульфита натрия менее эффективно, чем гидразина, т.к. увеличивает содержание солей в воде:



Обработка водных растворов гашеной известью широко применяется в промышленности. Таким образом регулируют pH растворов, а также снижают содержание в них солей. При подщелачивании растворов образуются гидроксиды металлов, которые имеют более низкую растворимость, чем соответствующие соли. Часть гидроксидов выпадает в осадок и содержание ионов металлов в растворе снижается.

Для глубокой очистки воды с целью предотвращения образования накипи в паровых котлах проводят ионообменную обработку. Как правило, применяют серию ионообменных аппаратов. Первона-

чально используют катионнообменные смолы и воду очищают от катионов металла. На последующих стадиях проводят анионнообменную очистку и освобождаются от анионов сильных и слабых кислот.

Ингибиторная защита

Для защиты от коррозии широко применяют ингибиторы, например, в травильных цехах (ингибиторы травления), в машиностроительной и электронной промышленности (средства временной защиты и летучие ингибиторы), в нефтехимии (ингибиторы для процесса нефтепереработки, добавки к маслам и горючим веществам), в коммунальном хозяйстве (ингибиторы для водооборотных систем), строительстве (защита стальной арматуры бетона), в пищевой промышленности и др.

Согласно стандарту ISO 8044-1986 *ингибиторами коррозии* (ИК) называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента. Универсальных ингибиторов не существует, следует всегда рассматривать конкретную коррозионную систему.

По механизму действия (замедления) на процесс электрохимической коррозии ингибиторы классифицируются на катодные, анодные и смешанные. Действие ингибиторов обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции ингибитора или образования с катионами металла труднорастворимых соединений. Защитные слои, создаваемые ингибиторами, всегда тоньше наносимых покрытий.

Экранирующие катодные ингибиторы — это соединения, которые образуют на микроэлектродах нерастворимые соединения, отлагающиеся в виде изолирующего защитного слоя. Для железа в водной среде такими соединениями могут быть $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, а чаще $Ca(HCO_3)_2$. Бикарбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$ — самый дешевый катодный экранирующий ингибитор, применяемый для защиты стали в системах водоснабжения. Бикарбонат кальция в подщелоченной среде образует нерастворимый карбонат кальция $CaCO_3$, осаждающийся на поверхности, изолируя ее от электролита.

Анодные неорганические ингибиторы образуют на поверхности металла тонкие (0,01 мкм) пленки, которые тормозят переход металла в раствор. К группе анодных замедлителей коррозии относятся химические соединения — пленкообразователи и окислители, часто называемые пассиваторами.

Пленкообразующие ингибиторы защищают металл, создавая на его поверхности фазовые или адсорбционные пленки. В их число входят NaOH, Na₂CO₃ и фосфаты. Наибольшее распространение получили фосфаты, которые широко используют для защиты железа и стали в системе хозяйственных и коммунальных стоков.

В присутствии фосфатов на поверхности железа образуется защитная пленка. Она состоит из гидроксида железа, уплотненного фосфатом железа. Для большего защитного эффекта фосфаты часто используются в смеси с полифосфатами.

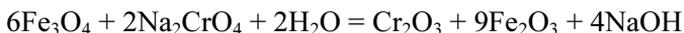
Пассиваторы тормозят анодную реакцию растворения металла благодаря образованию на его поверхности оксидов:



Эта реакция может протекать только на металлах, склонных к пассивации.

Пассиваторы являются хорошими, но опасными ингибиторами. При неверно выбранной концентрации, в присутствие ионов Cl⁻ или при несоответствующей кислотности среды, они могут ускорить коррозию металла, и в частности вызвать очень опасную точечную коррозию.

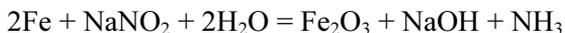
Хроматы и бихроматы натрия и калия используются как ингибиторы коррозии железа, оцинкованной стали, меди, латуни и алюминия в промышленных водных системах. В случае железа действие хроматов описывают реакциями:



Оксидная пленка состоит из 25 % Cr₂O₃ и 75 % Fe₂O₃.

Нитриты применяются в качестве ингибиторов коррозии многих металлов (кроме цинка и меди) при pH более 5. Они дешевы и эффективны в случае присутствия ржавчины.

Защитное действие нитритов состоит в образовании поверхностной оксидной пленки по уравнению:



Силикаты и полифосфаты – смешанные ингибиторы, замедляющие и катодный, и анодный процессы.

Общая формула силикатов — $x\text{SiO}_2 \cdot \text{Me}_2\text{O}$. Действие силикатов состоит в нейтрализации растворенного в воде углекислого газа и в образовании защитной пленки на поверхности металла. Пленка не имеет постоянного состава. По структуре она напоминает гель кремневой кислоты, в которой адсорбируются соединения железа и соли жесткости. Ее толщина обычно равна $\approx 0,002$ мм.

Полифосфаты – растворимые в воде соединения метафосфатов общей формулы $(\text{MePO}_3)_n$. Защитное действие полифосфатов состоит в образовании непроницаемой защитной пленки на поверхности металла.

Для защиты стальной арматуры в железобетоне применяют органические ингибиторы: лигносульфонаты, танины, аминоспирты, которые способны образовывать с катионами железа труднорастворимые комплексы. Среди них особое внимание заслуживают танины, благодаря их положительному влиянию на бетон и способности взаимодействовать с прокорродировавшей сталью. Новый класс ингибиторов – это *мигрирующие ингибиторы*. Они обладают способностью диффундировать через слой бетона и адсорбироваться на поверхности стальной арматуры, замедляя ее коррозию. Впервые мигрирующие ингибиторы – MCI 2000 и 2200 были применены американской фирмой Cortec Corporation. В настоящее время появились отечественные разработки – ингибитор ИФХАН-16.

Современным средством защиты от атмосферной коррозии металлических полуфабрикатов и готовых изделий на время их хранения и транспортировки являются летучие ингибиторы, например, нитрит дициклогексилamina $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}_2]\text{NO}_2$. Принцип действия летучих ингибиторов коррозии заключается в образовании паров, которые диффундируют через слой воздуха к поверхности металла, и защищают ее. Летучие ингибиторы коррозии раньше использовались преимущественно для защиты военной техники и энергетического оборудования.

Изоляция поверхности металла от окружающей среды. Защитные покрытия. Слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии, называются защитными покрытиями. Выбор вида покрытия зависит от условий эксплуатации. Защитные покрытия могут быть металлические, неметаллические, конверсионные.

Металлические защитные покрытия. В качестве металлов для покрытия обычно используют металлы, образующие на своей поверхности защитные пленки. К таким металлам относятся цинк, алюминий, олово, кадмий, хром и др. Все металлические покрытия разделяют на анодные и катодные.

Анодные защитные покрытия – это покрытия металлом, электродный потенциал которого в данных условиях отрицательнее потенциала защищаемого металла, например, оцинкованное железо. При нарушении целостности анодного защитного покрытия разрушается металл покрытия. В случае оцинкованного железа, при нарушении целостности защитного покрытия разрушается цинк, так как электродный потенциал цинка отрицательнее электродного потенциала железа ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$, $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$) – (рис. 10.18).

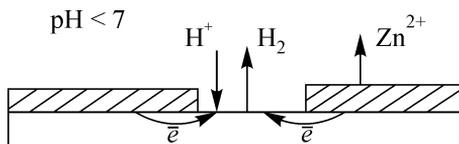
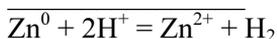
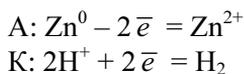


Рис. 10.18. Схема повреждения анодного защитного покрытия в кислой среде

Катодные защитные покрытия – это покрытия металлом, электродный потенциал которого в данных условиях положительнее потенциала защищаемого металла, например, жесь (луженое железо). При нарушении целостности катодного защитного покрытия разрушается защищаемый металл. В случае жести при нарушении целостности покрытия разрушается железо, защищаемый металл, так как электродный потенциал железа отрицательнее электродного потенциала олова ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$, $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$) – (рис. 10.19).

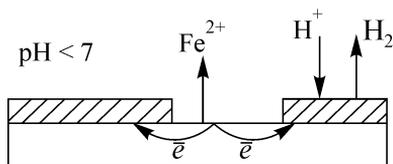
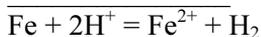
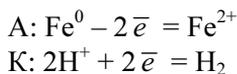
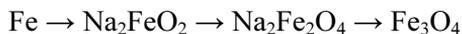


Рис. 10.19. Схема повреждения катодного защитного покрытия

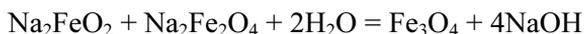
Неметаллические защитные покрытия могут быть как неорганическими, так и органическими. В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, цемент, керамическую плитку и др. К органическим покрытиям относятся лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, смазками, красками, резиной и т.п.

Конверсионные покрытия получают в результате химической реакции непосредственно на поверхности металла. Образование на поверхности металлических изделий защитных оксидных пленок называют оксидированием. Современный метод оксидирования – химическая и электрохимическая обработка деталей в щелочных растворах.

Электрохимическое оксидирование ведут в растворе 4 %-го едкого натра при 65-120 °С и анодной плотности тока от 2,5 до 10 А/дм². Продолжительность анодной обработки не превышает 60 минут. Качественное покрытие состоит из сложного оксида железа Fe₃O₄, получающегося в результате последовательных превращений:



Оксидирование черных металлов носит также название воронения. Его осуществляют в растворе состава (г/л): NaOH – 600-700; NaNO₂ – 200-250; NaNO₃ – 50-100. Температура – 135-145 °С, время 30-90 мин. В процессе происходит поверхностное растворение железа с образованием соединений Na₂FeO₂ и Na₂Fe₂O₄, из которых образуется поверхностная пленка оксида железа – Fe₃O₄:



Толщина оксидных пленок составляет 0,8-1,5 мкм.

Противокоррозионные свойства поверхностной пленки оксидов невысоки, поэтому область применения этого метода ограничена. Защитные свойства оксидных пленок повышают пропиткой маслом.

Электрохимическое оксидирование алюминия – анодирование. В обычных условиях на поверхности алюминия присутствует тонкая пленка оксида Al₂O₃ или Al₂O₃ · nH₂O, которая не может защитить его от коррозии. Под воздействием окружающей среды алюминий покрывается слоем рыхлых белых продуктов коррозии.

Пленки, образующиеся при анодной обработке алюминия, обладают достаточной толщиной и рядом ценных свойств. Они защищают металл от коррозии и являются хорошим подслоем под лакокрасочные покрытия. Оксид образуется на поверхности алюминия в результате анодного окисления:



Фосфатные покрытия получают фосфатированием¹, например, нанесением на чистую стальную поверхность кистью или напылением холодных или горячих разбавленных растворов $ZnHPO_4 + H_3PO_4$. При последующей реакции образуется сетка пористого кристаллического фосфата металла, прочно сцепленная с поверхностью металла.

Фосфатные покрытия сами по себе не обеспечивают надежной защиты, их используют преимущественно как основу под окраску.

Электрохимическая защита. Коррозия металла в электролитической среде может быть замедлена путем изменения его электродного потенциала. На этом основаны электрохимические методы защиты, которые включают катодную, протекторную и анодную защиту.

Катодная защита. Сущность катодной защиты заключается в том, что защищаемая конструкция подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока (рис. 10.20), становясь катодом. В качестве анода могут применяться следующие материалы: графит, магнетит, кремнистый чугун, вентильные металлы с покрытиями из благородных металлов, например, платины. Вентильными металлами называют металлы с пассивными поверхностными слоями, не имеющими электронной проводимости и сохраняющими стойкость даже при очень положительных потенциалах, например, титан, ниобий, тантал и вольфрам. Иногда в качестве материала для анодов применяют железный лом.

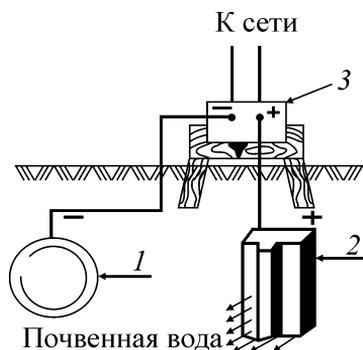


Рис. 10.20. Схема катодной защиты:
 1 – защищаемая конструкция; 2 – анод;
 3 – внешний источник постоянного тока

¹Фосфатирование металлической поверхности представляет собой процесс осаждения нерастворимых фосфатов этого металла.

Катодная защита применяется для защиты подземных сооружений (трубопроводы и кабели различных назначений, фундаменты, буровое оборудование), а также для защиты оборудования, эксплуатируемого в контакте с морской водой, внутренних поверхностей аппаратов и резервуаров химической промышленности. Часто катодную защиту применяют одновременно с нанесением защитных покрытий.

Протекторная защита. Протекторную защиту применяют в тех случаях, когда получение энергии извне для организации катодной защиты связано с трудностями, а сооружение специальных электролиний экономически невыгодно.

Сущность протекторной защиты заключается в том, что к защищаемой металлической конструкции присоединяют непосредственно или при помощи проводника специальный анод-протектор с более отрицательным потенциалом, чем потенциал защищаемой конструкции (рис. 10.21).



Рис. 10.21. Схема протекторной защиты:
1 – защищаемая конструкция; 2 – протектор; 3 – проводник

В качестве протекторов можно применять металлы: цинк, алюминий, магний. Однако использовать чистые металлы в качестве протекторов не всегда целесообразно. Так, например, чистый цинк растворяется неравномерно из-за крупнозернистой дендритной структуры, поверхность чистого алюминия покрывается плотной оксидной пленкой, магний имеет высокую скорость собственной коррозии. Для придания протекторам требуемых эксплуатационных свойств в их состав вводят легирующие элементы.

Цинковые протекторы применяют для защиты оборудования, эксплуатирующегося в морской воде (морских судов, трубопроводов, прибрежных сооружений). Применение их в слабосоленой, пресной воде и грунтах ограничено вследствие образования на их поверхности слоев гидроксида $Zn(OH)_2$ или оксида цинка ZnO .

Алюминиевые протекторы применяют для защиты сооружений, эксплуатирующихся в проточной морской воде, а также для защиты портовых сооружений и конструкций, располагающихся в прибрежном шельфе.

Магниевые протекторы преимущественно применяют для защиты небольших сооружений в слабоэлектропроводных средах, где эффективность действия алюминиевых и цинковых протекторов низка, – грунтах, пресных или слабосоленых водах. Однако, из-за высокой скорости собственного растворения и склонности к образованию на поверхности труднорастворимых соединений, область эксплуатации магниевых протекторов ограничивается средами с $\text{pH} = 9,5\text{--}10,5$.

Анодная защита (анодная электрохимическая защита) – это метод защиты основанный на переходе металла из активного состояния в пассивное вследствие смещения его потенциала в пассивную область. При анодной защите ток противоположен по направлению току, используемому при катодной защите.

Если катодную защиту можно применять как к пассивным, так и к непассивным металлам, то анодная защита применима только к металлам, которые легко пассивируются при анодной поляризации. Например, предложен метод анодной защиты коррозионностойких сталей от питтинговой коррозии в производстве сложных удобрений, содержащих хлорид калия и HNO_3 . Анодная защита неосуществима, например, для цинка, магния, кадмия, серебра, меди и медных сплавов.

Кислородная защита является разновидностью электрохимической защиты, при которой смещение потенциала защищаемой металлической конструкции в положительную сторону осуществляется путем насыщения коррозионной среды кислородом. В результате этого скорость катодного процесса настолько возрастает, что становится возможным перевод стали из активного состояния в пассивное. Кислородная защита применяется при коррозии теплоэнергетического оборудования, эксплуатирующегося в воде при высоких температурах и давлении.

Применение конструкционных материалов с повышенной коррозионной стойкостью. Легирование. При легировании стали в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла, например, хром, никель, молибден, титан, вольфрам и др. Такие стали называют коррозионностойкими. Их потребление постоянно возрастает. Коррозионностойкие стали широко применяются в химической, нефтехимической, текстильной, бумажной, атомной, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности.

К наиболее часто используемым сталям следует отнести конструкционные сплавы систем:



По своему составу коррозионностойкие стали делят на хромистые, хромоникелевые, хромникельмарганцевые и хромомарганцевые.

Основа коррозионностойких сталей – сплавы: Fe – (12–30 %) Cr. Хром – легко пассивирующий металл, эффективно повышающий коррозионную стойкость, переводя сплав в пассивное состояние. Молибден – один из легирующих элементов хромистых и хромоникелевых коррозионностойких сплавов, значительно повышающий их стойкость к общей и локальной коррозии, например, стали без Ni и с 2 % Ni: (указывается %-ое содержание) 28 Cr – 2 Mo; 29 Cr – 4 Mo; 25 Cr – 4 Mo – 4 Ni.

Высокохромистые стали типа 18 Cr – 2 Mo применяются для трубопроводов и резервуаров горячей воды, теплообменников, контактирующих с органическими кислотами, синтетическими детергентами и мылами.

При Ni-легировании железа коррозионная стойкость сплавов возрастает с увеличением содержания никеля. Использование таких сплавов обусловлено особыми физическими свойствами – намагниченностью сплавов (с 35, 50 и 80 % Ni). Эти сплавы более устойчивы, чем углеродистые стали в атмосферных условиях, в морской воде, а также в растворах солей, кислот, щелочей.

Рациональное конструирование. Выбор материалов и их сочетание для данного изделия должен обеспечивать коррозионную устойчивость. Должны быть предусмотрены рациональные формы частей установки (машины), допускающие быструю очистку от грязи, установка (машина) не должна иметь мест скопления влаги, которая способствует коррозии и т. д.

В некоторых случаях применяют комбинированную защиту, например, при катодной защите целесообразно одновременно использовать различные изоляционные покрытия.

Примеры решения задач

Задача 1. Вычислите электродный потенциал цинка, опущенного в раствор его соли с концентрацией ионов $\text{Zn}^{2+} = 0,001$ моль/л.

Решение:

Вычислим электродный потенциал цинка по уравнению Нернста:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{Me^{n+}}.$$

Пользуясь рядом стандартных электродных потенциалов (прил. 4), находим стандартный электродный потенциал цинка $E_{Zn^{2+}/Zn}^0$, Отсюда:

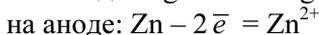
$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,76 - 0,0295 \cdot 3 = -0,85 \text{ В}$$

Ответ: $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,85 \text{ В}$.

Задача 2. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298 °К установилось равновесие $Zn + 2Ag^+ \leftrightarrow Zn^{2+} + 2Ag$, $a_{Zn^{2+}} = 0,01$ моль/л, $a_{Ag^+} = 10^{-3}$ моль/л. Напишите уравнение электродных реакций.

Решение:

Пользуясь рядом стандартных потенциалов, можно заключить, что положительным в элементе будет серебряный электрод, а отрицательным – цинковый. Реакции на электродах можно представить в виде:



Потенциалы металлических электродов по уравнению Нернста равны:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{Me^{n+}}.$$

Подставляя в уравнение значение $E_{Me^{n+}/Me}^0$ (прил. 5), n , T , F , получим:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,82 \text{ В}$$

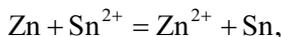
$$E_{Ag^+/Ag} = +0,80 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-3} = +0,62 \text{ В},$$

$$E_{\Sigma} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Zn^{2+}/Zn} = 1,44 \text{ В}.$$

Ответ: ЭДС элемента – 1,44 В.

Вопросы для самоподготовки

1. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие:



при $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-4}$ моль/л; $a_{\text{Sn}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л. Напишите уравнения электродных реакций.

2. Реагирует ли цинк с разбавленной серной кислотой? Что изменится при добавлении нескольких капель раствора сульфата меди?

3. Какой металл будет разрушаться первым при нарушении целостности покрытия луженого, оцинкованного и никелированного железа? Дайте подробное объяснение.

4. Какой из металлов будет корродировать, находясь в непосредственном контакте: а) алюминий – медь; б) медь – серебро; в) железо – медь?

5. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух цинковых электродов, один из которых погружен в раствор соли цинка $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1$ моль/л, а другой – в раствор с $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,01$ моль/л.

Литература к главе 10

1. Агасян Э.П., Корытин А.А., Котенева И.В., Мясоедов Е.М. Помощник в решении примеров и задач и в освоении курса «Химия в строительстве». Учебное пособие. Под ред. проф., докт. хим. наук В.И. Сидорова. М.: Издательство АСВ, 2008.

2. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. М.: Физматкнига, 2008.

3. Семенова И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2006.

4. Сидоров В.И., Агасян Э.П., Никифорова Т.П. и др. Химия в строительстве. Учебник для вузов. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.

5. Скундин А.М., Воронков Г.Я. Химические источники тока: 210 лет. М.: Поколение, 2010.

6. Bard A.J. et al. (eds.) Encyclopedia of Electrochemistry. Wiley. 2007.

7. Bockris John O'M., Reddy Amulya K.N. Modern electrochemistry. Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2002.

8. Perez N. Electrochemistry and corrosion science. Kluwer. 2004.

9. McCafferty E. Introduction to Corrosion Science. Springer. 2010.

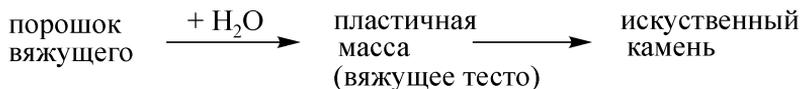
Глава 11. Основы химии вяжущих

11.1. Понятие «вяжущие», их классификация

Вяжущие – это искусственно полученные материалы, способные образовывать пластическую массу, которая легко превращается в искусственный камень

Вяжущие разделяют на органические и неорганические. Органические вяжущие – это высокомолекулярные соединения, переход которых в пластическое состояние осуществляется либо при нагревании, либо растворением в органических растворителях.

Переход неорганических вяжущих в пластическое состояние достигается добавлением (затворением) жидкой среды (воды, глицирина, спирта), например:



Порошок вяжущего обязательно вступает во взаимодействие с водой с образованием новых химических соединений, содержащих связанную воду. Одно из важных условий, обеспечивающих активность вяжущего по отношению к воде – достаточно высокая степень его дисперсности (т.к. реакции твердения – гетерогенна).

Вяжущее при смешивании с водой образует пластичную массу (вяжущее тесто). Пластичность массы (теста) – способность под механическим воздействием деформироваться без возникновения трещин и сохранять заданную форму, когда внешняя сила не действует. Все (минеральные) неорганические вяжущие получают искусственно с использованием термической (иногда и химической) обработки исходного сырья.

Для неорганических вяжущих характерны:

- гидрофильность (способность хорошо смачиваться водой);
- способность образовывать с водой тесто, легко деформирующуюся массу;
- способность переходить в твердое состояние без воздействия извне.

По условиям твердения и водостойкости продуктов твердения неорганические вяжущие разделяют на следующие группы:

- воздушные;
- гидравлические;

- кислотоупорные;
- автоклавного твердения.

Воздушные вяжущие способны затвердевать и максимально сохранять свою прочность только на воздухе. К воздушным вяжущим относятся гипсовые, известковые и магнезиальные. Гидравлические вяжущие могут затвердевать как на воздухе, так и в воде (после стадии начального твердения – схватывания), сохраняют прочность на воздухе и под водой. К ним относятся портландцемент и смешанные вяжущие на его основе, глиноземистый цемент, гидравлическая известь. Кислотоупорные минеральные вяжущие после отвердевания могут сохранять свою прочность под действием минеральных кислот. К ним относятся щелочно-силикатные вяжущие. Вяжущие автоклавного твердения способны отвердевать только в условиях гидротермальной (автоклавной) обработки. Примерами таких вяжущих являются композиции на основе извести и песка, шлаковые вяжущие.

11.2. Минеральные вяжущие. Воздушные вяжущие

Рассмотрение воздушных вяжущих начнем с *гипсовых вяжущих веществ*.

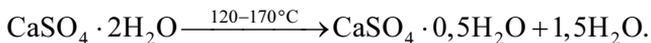
Исходным сырьем для получения гипсовых вяжущих может быть:

- природный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- ангидрит CaSO_4^1 ;
- отходы химической промышленности, например, фосфогипс – промышленные отходы производства фосфорной кислоты и фосфорных удобрений, содержащие $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^2$ (ежегодно в виде отхода выбрасывают свыше 12 млн.т фосфогипса, имеющиеся запасы составляют – 100 млн.т) и отходы производства борной кислоты – борогипс.

¹В Германии имеются уникальные месторождения ангидрита с содержанием CaSO_4 более 98 %, также он может получаться при очистке топочных газов от SO_2 с использованием извести.

²При большом разбавлении водой по дигидратному способу получают 39–43 % кислоту и двухводный гипс. Достигнуты определенные успехи в производстве экстракционной фосфорной кислоты. В Японии разработаны процессы без промежуточной фильтрации полугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. По этому методу отстоявшийся осадок полугидрата перекристаллизовывают в дигидрат. При этом полученный фосфогипс содержит 0,2–0,4 % P_2O_5 .

Рассмотрим процессы получения гипсовых вяжущих. В основе процесса получения всех гипсовых вяжущих лежит способность двухводного сульфата кальция при нагревании дегидратироваться с изменением состава и структуры. При нагревании двухводного гипса до 120–170 °С¹ (при атмосферном давлении) протекает реакция дегидратации:

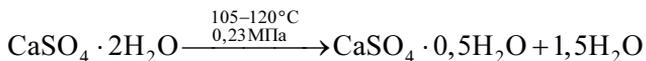


В данных условиях получается β-модификация $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – *строительный гипс*. Из двухводного гипса, устойчивого к действию воды, получается продукт (полуводный гипс), обладающий большей внутренней энергией (за счет изменений, которые произошли в кристаллической решетке двухводного гипса) и способный взаимодействовать с водой.

При получении β-полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, вода при дегидратации выходит в виде пара, что приводит к сильному механическому диспергированию зерен, образованию у них шероховатого рельефа поверхности с большим количеством трещин и капилляров. Чем выше температура и ниже давление водяного пара, тем мельче получаемые кристаллы.

Механизм и кинетика процесса дегидратации двухводного гипса изменяются в зависимости от технологических условий его проведения.

Если реакция дегидратации протекает в закрытых аппаратах при повышенном давлении 0,23 МПа, когда среда насыщена водяными парами получается α-модификация $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (*высокопрочный гипс*):



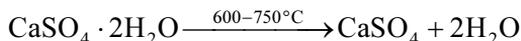
Кристаллы α-полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ являются плотными и обладают гладкой поверхностью. Это связано с тем, что отщепляе-

¹Вода в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ связана очень слабо и начинает выделяться уже при 60–70 °С, наиболее интенсивно процесс разложения $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ идет при 105 °С. Однако в связи с тем, что движущей силой термообработки является разность температур между обжигаемым материалом и теплоносителем, то тепловую обработку $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ведут при температурах выше 105 °С.

мая вода удаляется из гипса в жидком состоянии и не вызывает разрыхления или разрушения зерен.

Таким образом, удельная поверхность частичек у β -модификации в 2,5–5 раз выше, чем у α -модификации, следовательно, выше *водопотребность*, а прочность отверждённого (после гидратации) продукта ниже. Прочность на сжатие гидратированного продукта α -модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ может достигать 60–70 МПа.

Путем обжига гипсового камня при высокой температуре 600–750 °С:



получают *ангидритовое* вяжущее, состоящее в основном из нерастворимого ангидрита – безводного CaSO_4 , который сам по себе даже в тонкоизмельченном виде в реакцию с водой не вступает и, следовательно, не твердеет («мертвообожженный» гипс). Его «оживляют» введением катализаторов, которые увеличивают растворимость безводного CaSO_4 и создают условия для его гидратации и кристаллизации из раствора двуводного гипса. Такими катализаторами являются оксид или гидроксид кальция (известь), различные сульфаты: Na_2SO_4 , NaHSO_4 , K_2SO_4 , обжженный доломит, основной гранулированный шлак и др. Наиболее распространенный катализатор – оксид кальция CaO . Эти добавки вводят в ангидритовое вяжущее при помоле в количестве 1–8 %.

При температуре 800–1 000 °С происходит частичное разложение сульфата кальция с образованием некоторого количества (3–5 %) оксида кальция CaO , и получаемый при этом продукт называется эстрих-гипс. Достаточно часто указанный процесс проводят с добавлением угля при температуре 900 – 1 000 °С, в соответствии со схемой:



Таким образом, эстрих-гипс состоит из двух компонентов CaSO_4 и CaO – большей частью находящегося на поверхности зёрен. Оксид кальция, входящий в состав эстрих-гипса, играет роль катализатора твердения.

Гидратационное твердение строительного и высокопрочного гипса осуществляется по реакции:



Как уже было отмечено ранее, частично обезвоженный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) обладает избыточной внутренней энергией и поэтому способен к самопроизвольным дальнейшим взаимодействиям с различными веществами (например, с водой).

В результате взаимодействия с водой он превращается в гидратное новообразование, внутренняя энергия которого меньше и, следовательно, более устойчивое.

Существует несколько теорий, объясняющих механизм твердения вяжущих веществ. На примере строительного гипса рассматривать и сравнивать эти теории особенно удобно, так как это вяжущее мономинерально.

Кристаллохимическая теория была предложена Ле-Шателье в 1882 г. Она объясняла твердение вяжущего возникновением кристаллического сростка гидратных новообразований, выпадающих из раствора. Вяжущее растворяется с образованием раствора, который быстро достигает концентрации насыщения по отношению к соединениям, его составляющим. Возникающие в результате гидратации новообразования менее растворимы, чем исходные вещества, следовательно, по отношению к ним раствор оказывается пересыщенным, что и влечет за собой их кристаллизацию.

При твердении строительного гипса в связи с тем, что растворимость двухводного гипса составляет около 2 г/л, а растворимость исходного полугидрата – около 8 г/л, раствор оказывается пересыщенным по отношению к двуводному, в результате чего из него выпадают мелкие кристаллы. При этом раствор обедняется сульфатом кальция, что обеспечивает растворение новых количеств полугидрата и кристаллизацию двуводного. По этой схеме процесс продолжается до полной перекристаллизации всего исходного $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. При высокой концентрации вяжущего в воде возникающие при твердении кристаллогидраты тесно соприкасаются друг с другом и срастаются, образуя прочные структуры твердения.

В 1892 г. появилась *коллоидно-химическая теория В. Михаэлиса*, которая объясняла твердение вяжущих образованием коллоидного «студня» новообразований (гелей), склеивающего частицы вяжущего и заполнителя. Согласно этой теории при твердении полуводного гипса гидратация $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ идет не в растворе, а на поверхности частиц вяжущего. Двухводный гипс, образующийся таким образом, не может перейти в пересыщенный раствор и образует коллоидную массу. Упрочнение камня происходит вследствие отсоса воды из геля внутренними частями зерен вяжущего, сопровождаемого

появлением дополнительных количеств двуводрата, и обусловленного этим повышения плотности. Таким образом, процесс протекает в основном топохимически, т.е. на поверхности зёрен и без перехода минералов вяжущего в жидкую фазу. На более поздних сроках твердения коллоидная масса превращается в кристаллический сросток.

В 1923 г. была сформулирована *теория твердения А. А. Байкова*¹, которая в значительной мере обобщила взгляды Ле-Шателье и Михаэлиса. А.А. Байков выделил в процессе твердения три стадии:

1. Стадия насыщения (подготовительная) – образование раствора, пересыщенного по отношению к продуктам гидратации.

2. Стадия коллоидации (схватывание), когда возникающие новообразования не могут растворяться в насыщенной жидкой фазе и выделяются в виде тонкодисперсных коллоидных частиц, минуя растворение. При этом масса теряет пластичность, но не приобретает пока прочности, так как между гидратными частицами отсутствует прочное сцепление. Длительность стадии коллоидации – несколько минут.

3. Стадия кристаллизации (твердение), в течение которой происходит перекристаллизация коллоидных частиц в кристаллы, которые со временем растут и срастаются друг с другом. Дальнейшее выделение $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ведет к росту кристаллов двуводного гипса, а переход молекул воды в их состав способствует утоньшению гидратных оболочек между коллоидными частицами – тем самым разрушается коллоидное состояние вещества. Возникает новая пространственная кристаллизационная структура, образуется искусственный камень, появляется механическая прочность.

Неорганические вяжущие затвердевают в результате взаимодействия с водой, т.е. гидратационного твердения. Процессы гидратационного твердения определяются следующими факторами:

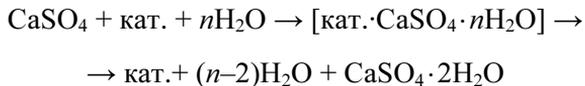
– растворимость безводных или частично обезвоженных вяжущих веществ должна быть невысокой (не более 10 г/л), но большей, чем гидратных новообразований. Благодаря этому создается пересыщение раствора относительно продукта его гидратации, и возникают условия для выделения гидратного новообразования из раствора (т.е. для его кристаллизации);

– скорость растворения безводных или частично обезвоженных вяжущих должна быть выше скорости кристаллизации гидратного новообразования что позволяет сохранять пересыщение вплоть до конца твердения;

¹В дальнейшем его представления о механизме твердения были развиты академиком П.А. Ребиндером.

– чем больше величина пересыщения, тем быстрее твердеет данное вяжущее.

Процесс превращения ангидрита CaSO_4 в двухводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в присутствии катализаторов объясняется тем, что на поверхности ангидрита сначала образуется комплексная соль, которая в дальнейшем распадается с выделением двухводного гипса:



Такой химизм твердения характерен как для ангидритового вяжущего, так и для эстрих-гипса. Однако нужно учесть, что в последнем не требуется введения катализаторов, так как катализатор – известь получается при разложении CaSO_4 .

Достоинства и недостатки строительного гипса:

- на получение 1 т гипса требуется в 4,5 раза меньше топливно-энергетических ресурсов, чем на получение 1 т цемента;
- высокая огнестойкость;
- способность при твердении увеличиваться в объеме;
- повышенная воздухопроницаемость гипсовых ограждающих конструкций;
- быстро твердеет, с началом схватывания не ранее, чем через 2 мин, и концом не позднее, чем через 15 мин;
- низкая водостойкость, которую можно повысить введением гидрофобизирующих добавок в количестве 4–8 % от массы вяжущего (водопоглощение снижается с 30–40 % до 7 %);
- невысокая прочность продукта твердения, которую можно повысить введением добавок суперпластификаторов, тем самым снижая отношение вода : гипс (В/Г) на стадии затворения.

Гипсовые вяжущие применяются для изготовления гипсовых, гипсобетонных и гипсокартонных изделий: перегородок, панелей, внутренних стен; сухих гипсовых штукатурных смесей, тампонажных цементов¹; гипсовых отделочных материалов, для получения ГЦПВ (гипсо-цементно-пуццоланового) и гипсо-известковошлакового вяжущего (рассматриваются ниже), гипсо-известковозольного вяжущего, дисперсноармированного стекловолокном. Этот новый композиционный материал содержит 25 % золы ГРЭС, 2 % извести, 4–6 % стекловолокна и остальное – гипсовое вяжущее.

¹Тампонажные цементы применяют для цементирования нефтяных и газовых скважин, что имеет важное значение для борьбы с их обводнением.

Значительное содержание в материале золы позволяет утилизировать часть отходов ГРЭС, а также повысить водостойкость изделий. Введение в материал стекловолокна повышает прочность изделий при изгибе, его тепло- и звукоизоляционные свойства.

Ангидритовое вяжущее и эстрих-гипс применяют для изготовления бесшовных полов.

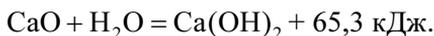
Воздушная известь. Сырьем для получения воздушной извести является мел, известняк, доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)², отходы мраморной промышленности. Известняк состоит в основном из карбоната кальция CaCO_3 . Обжиг известняка проводят при 900–1 200 °С по реакции:



При обжиге извести происходит превращение гексагональных кристаллов CaCO_3 в кубические кристаллы CaO , поэтому объем кубической решетки кристалла уменьшается почти в 2 раза, при этом объем обжигаемых кусков не меняется. В результате продукт обжига имеет пористую структуру, обладает большим избытком энергии и активно взаимодействует с водой.

В зависимости от вариантов дальнейшей обработки обожженного продукта различают несколько видов воздушной извести: негашеную комовую известь – кипелку, состоящую главным образом из CaO ; негашеную молотую известь – порошкообразный продукт помола комовой извести; гидратную известь – пушонку – тонкий порошок, получаемый в результате гашения комовой извести определенным количеством воды и состоящий в основном из $\text{Ca}(\text{OH})_2$; известковое тесто – тестообразный продукт гашения комовой извести, состоящей в основном из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и механически примешанной воды; известковое молоко – белая суспензия, в которой гидроксид кальция находится частично в растворенном, а частично во взвешенном состоянии.

Гашение воздушной извести протекает по реакции:



Переход оксида кальция в гидроксид сопровождается структурными изменениями. Происходит образование тонкодисперсного продукта (объем гидратированной извести больше, чем негашеной), что связано, прежде всего, с высокой экзотермичностью процесса.

²Содержание глинистых примесей не более 6 %.

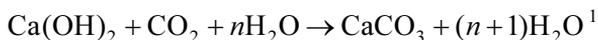
Для получения извести-пушонки необходимо 60–80 % H₂O от массы извести. Известковое тесто в виде водной суспензии содержит 50 % воды и 50 % частиц Ca(OH)₂. Известковое молоко (взвесь Ca(OH)₂ в воде) имеет вид жидкости и плотность 1 300 кг/м³.

В строительстве воздушная известь применяется в виде пушонки, смешиваемой с песком и водой, либо в виде известкового теста, в которое вводится песок. И в том, и в другом случае получается известковый строительный раствор.

Известковый строительный раствор на воздухе постепенно твердеет за счет:

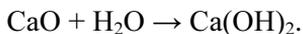
– высыхания раствора и кристаллизации Ca(OH)₂; при потере влаги мельчайшие частицы Ca(OH)₂ сближаются и срастаются между собой, образуя известковый каркас. По мере испарения воды кристаллов становится все больше, они переплетаются и превращаются в прочный кристаллический сросток;

– одновременной карбонизации (под действием углекислого газа):



Карбонизация идет на поверхности и образующаяся пленка карбоната кальция CaCO₃ препятствует проникновению углекислого газа во внутренние слои. Добавление песка облегчает доступ CO₂ внутрь связующего и улучшает твердение смеси. Песок также служит в растворе каркасом, препятствующим усадке и растрескиванию теста при высыхании, а также удешевляет смесь. При обычной температуре песок с известью не реагирует.

При затворении водой молотой негашеной извести происходит ее гидратационное твердение, выражающееся в гидратации оксида кальция, последующей коллоидации и кристаллизации продукта гидратации. При твердении идет реакция:



Негашеная известь растворяется в воде с образованием насыщенного раствора, который быстро становится пересыщенным, так как, во-первых, растворимость извести при нагревании снижается, а,

¹Указанная реакция протекает только в присутствии воды и с выделением дополнительного количества воды, поэтому, например, известковая штукатурка длительное время остается влажной.

во-вторых, часть воды испаряется и отсасывается внутренними слоями зерен. Из пересыщенного раствора выделяются субмикроскопические частички гидроксида кальция, сцепляющиеся и срастающиеся друг с другом. В дальнейшем происходит рост кристаллов с увеличением площади контактов их срастания и повышением прочности камня. Упрочнению твердеющей системы способствует значительное увеличение доли твердой фазы в системе за счет химического связывания воды в $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Магнезиальные вяжущие получают обжигом магнезита (MgCO_3) при 750–850 °С:

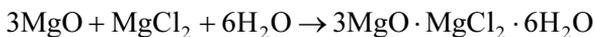


или доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) при 650–850 °С, процесс разложения которого происходит в две стадии:



Магнезиальное вяжущее – это измельченный в порошок каустический магнезит или каустический доломит. Причем в последнем наряду с MgO содержатся примесь CaCO_3 и небольшое количество CaO . При затворении водой каустического магнезита, процессы гидратации протекают медленно и затвердевший камень имеет небольшую прочность. Поэтому магнезиальное вяжущее затворяют водой, содержащей соли магния, например, хлорид магния.

Считают, что в этом случае в процессе твердения возникает новообразование $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, т.е. процесс протекает по уравнению:



Строительные растворы на магнезиальном вяжущем с применением в качестве затворителя хлорида магния отличаются повышенной гигроскопичностью, что вынуждает в отдельных случаях применять другой вид затворителя, например, сульфат магния. При использовании в качестве затворителя раствора MgSO_4 образуется соединение $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; при температуре выше 47 °С это соединение превращается в $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Отличительной особенностью магнизиальных вяжущих является хорошая адгезия с древесными опилками и стружками в процессе гидратационного твердения, что используют для изготовления ксилолита и фибролита.

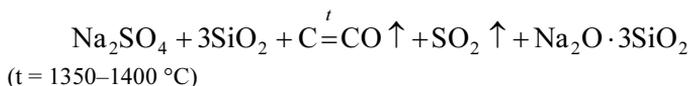
11.3. Кислотоупорные вяжущие. Щелочно-силикатные вяжущие

Состав растворимого стекла выражается формулой $Me_2O \cdot nSiO_2$, где n – модуль растворимого стекла, чаще всего $Me = Na$, $n = 3$. С увеличением модуля ухудшается растворимость, но повышаются вяжущие свойства.

Растворимое стекло получают из смеси кварцевого песка с содой по реакции:



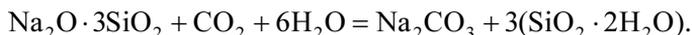
или из смеси кварцевого песка с сульфатом натрия¹:



Полученный продукт охлаждают и получают куски (силикат – глыба).

В строительстве растворимое стекло используют в жидком виде. Силикат – глыбу измельчают и растворяют при температуре 160–170 °C и давлении 0,6–0,7 МПа. Раствор содержит 50–70 % воды и имеет плотность 1,3–1,5).

Если вяжущее – основа тонких защитных слоев и упрочняется на воздухе, то твердение описывается уравнением:



¹Растворимое стекло можно получить и так: $2NaOH + 3SiO_2 \xrightarrow{160-170^\circ C} Na_2O \cdot 3SiO_2 + H_2O$. Обычно используется SiO_2 в аморфном состоянии (например, трепел, диатомит), но при применении автоклава можно использовать и другие материалы, содержащие SiO_2 .

Выделяющийся гель кремниевой кислоты обладает вяжущими свойствами.

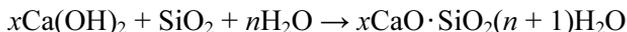
Для ускорения твердения жидкого стекла к нему добавляют кремнефторид натрия Na_2SiF_6 :



Указанный процесс используется, когда необходимо работать с крупноразмерными материалами.

11.4. Вяжущие автоклавного твердения

Как отмечалось ранее, при обычных температурах взаимодействие извести и кварцевого песка не происходит, но при повышенном давлении водяного пара 0,9–1,3 МПа и, соответственно, температуре 175–200 °С реакционная способность частиц кварцевого песка существенно возрастает. Становится возможным активное взаимодействие SiO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в результате которого образуются гидросиликаты кальция, играющие роль цементирующего вещества. При этом прочность камня обеспечивается не физическим сцеплением гидратных новообразований вяжущего с зёрнами заполнителя, а химическим взаимодействием компонентов сырьевой смеси (извести и кварцевого песка), протекающим по реакции:



Состав образующихся гидросиликатов кальция зависит от исходного соотношения извести и диоксида кремния в смеси, дисперсности кварцевого песка, температуры и продолжительности тепло-влажностной (гидротермальной) обработки. На практике стремятся добиться такого состава гидросиликатной связки, который обеспечивал бы максимальную прочность материала.

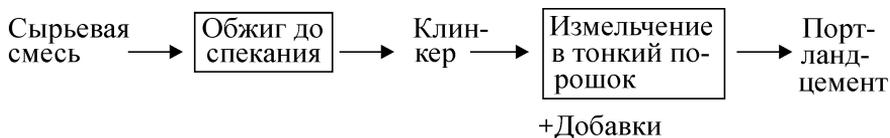
Механизм твердения извести в гидротермальных условиях в смеси с кварцевым песком, а также шлаками, золами и другими кремнеземистыми или алюмосиликатными добавками послужил основой для создания таких материалов как силикатные бетоны и силикатный кирпич.

11.5. Гидравлические вяжущие

Портландцемент (силикатный цемент) – гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем совместного тонкого измельчения

клинкера, гипса и добавок. В 1824 г. впервые английский каменщик Джозеф Аспдин взял патент на данное вяжущее. Портландцемент широко применяется для изготовления бетона и железобетона.

Схема получения портландцемента такова:



Клинкер получают в результате обжига до спекания сырьевой смеси. Чаще используют искусственные сырьевые смеси из известняка CaCO_3 – 75...78 в масс % и глины $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – каолинит (основной минерал глин) – 22...25 %¹.

Вместо глины или для частичной ее замены используют отходы производства: доменные шлаки (отход производства чугуна); нефелиновый шлам (отход производства глинозема) – содержит 25...30 % SiO_2 и 50...55 % CaO .

Для обеспечения нужного состава сырьевой смеси вводят корректирующие добавки. Например, при недостатке SiO_2 добавляются опока, трепел, реже кварцевый песок; при недостатке Fe_2O_3 – колчеданные огарки и т.д.

Можно использовать в качестве сырьевой смеси – мергели (природные смеси известняка и глины). Однако их месторождения достаточно редки, одно из месторождений находится под Новоросийском. Чтобы активизировать реакции при обжиге, сырьевая смесь предварительно измельчается.

Основными способами получения цементного клинкера в мировой практике являются сухой и мокрый. Наиболее распространен мокрый способ. В печь² вводится суспензия тонкоизмельченных (известняка и глины) компонентов сырьевой смеси в воде. Добавление воды способствует борьбе с запылением. Используется принцип противотока. Сырьевая смесь загружается в верхний конец печи, а горячие газы за счет сгорания топлива (каменноугольная пыль, природный газ) поступают навстречу сырьевой смеси и обжигают ее.

¹Обычные глины содержат примеси оксидов и гидроксидов железа, чем и объясняется их бурый цвет.

²Обычно используется в России вращающаяся печь, имеющая длину 185 м, диаметр – 5–7 м, частоту вращения печи – 0,8...1,2 об/мин, угол наклона 2–5°.

Однако в связи с ростом цен на топливо в последние десятилетия постоянно возрастает доля производства клинкера по сухому способу³. При сухом способе сырьевую шихту готовят в виде тонко измельченного сухого порошка – сырьевой муки, поэтому перед помолот или в ходе его сырьевые материалы высушивают. Обжигают сырьевую муку в коротких вращающихся печах с запечными теплообменниками.

Процессы, протекающие в печном пространстве при производстве клинкера по мокрому способу, можно разделить на шесть зон.

В первой зоне происходит удаление свободной воды, суспензия высыхает. Обжигаемый материал нагревается до 200–250 °С.

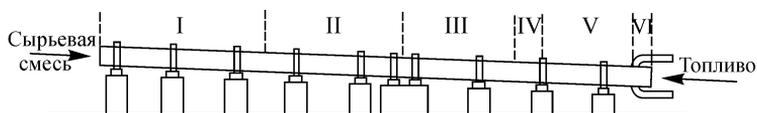
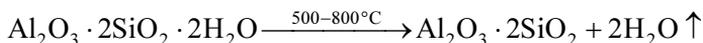
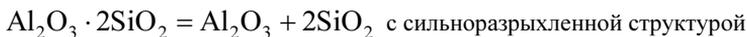


Рис. 11.1. Схема вращающейся печи для обжига цемента (Цифрами обозначены условные зоны печи)

Вторая зона – зона дегидратации (500–800 °С). В этой зоне происходит удаление химически связанной воды. Для одного из минералов глины, каолинита, можно записать следующее уравнение реакции:



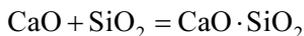
Третья зона – зона декарбонизации (900–1000 °С). В этой зоне образуются оксиды кальция, алюминия, диоксид кремния по реакциям:



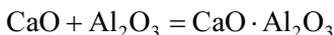
В этой зоне начинаются реакции между оксидами, но скорость реакций недостаточно высокая.

³Основное преимущество сухого способа производства – существенное снижение расхода теплоты на обжиг клинкера – до 3,4–4,2 кДж/кг по сравнению с 5,8–6,7 кДж/кг при мокром способе.

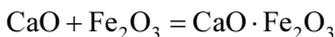
Четвертая зона – зона твердофазовых реакций (1100–1300 °С). В этой зоне протекают экзотермические реакции синтеза минералов из оксидов:



двухкальциевый силикат – белит



трехкальциевый алюминат



четырекальциевый алюмоферрит – целит

Часть CaO остается в свободном состоянии.

На скорость реакции в твердом состоянии большое влияние оказывают строение и дефекты кристаллических решеток исходных веществ, а также величина поверхности контактов реагирующих веществ, которая растет с увеличением степени дисперсности.

При повышении температуры возрастает колебательное движение элементарных частиц, составляющих кристаллическую решетку, и они получают возможность диффундировать.

Пятая зона – зона спекания (1300–1500 °С). При 1300 °С появляется жидкая фаза – продукт плавления $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и легкоплавких примесей. В результате сложных физико-химических процессов с участием жидкой фазы образуются мельчайшие кристаллы трехкальциевого силиката – алита:



В этой же зоне обжигаемый материал спекается в кусочки размером 4...20 мм, называемые *клинкером*.

Спекание портландцементного клинкера складывается из трех взаимозависимых и частично или полностью совпадающих во времени процессов:

– перехода компонентов сырьевой смеси и продуктов твердофазовых реакций из твердой фазы в жидкую путем плавления и растворения в расплаве;

– диффузии ионов реагирующих компонентов от места их перехода в расплав к местам образования новых твердых фаз;

– образования твердых фаз из расплава – кристаллизации.

Шестая зона – зона охлаждения. Температура клинкера понижается до 1 000 °С. Часть жидкой фазы при этом кристаллизуется с выделением кристаллов клинкерных минералов, а часть застывает в виде стекла. По выходе из печи клинкер необходимо быстро охладить в специальных холодильниках, чтобы не образовывались крупные куски. Без быстрого охлаждения клинкера цемент будет иметь пониженную реакционную способность по отношению к воде.

После выдержки (1–2 недели), клинкер измельчают в тонкий порошок, добавляя небольшое количество двуводного гипса (3–5 %) с целью нормализации сроков схватывания (см. ниже), аморфный кремнезем (SiO_2) или шлаки, а также другие минеральные и органические (ПАВ) добавки.

Состав клинкера портландцемента. Цементный клинкер – это система из нескольких искусственных минералов, образовавшихся при обжиге сырьевой смеси (табл. 11.1).

Таблица 11.1

Минералогический состав клинкера

Название минерала	Формула	Условные обозначения	Примерное содержание в клинкере, %
Трехкальциевый силикат – алит	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	40–65
Двухкальциевый силикат – белит	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	15–40
Трехкальциевый алюминат	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5–15
Четырехкальциевый алюмоферрит	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	10–20

Возможно содержание в небольших количествах и других минералов, например, $8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Химический состав клинкера определяется содержанием оксидов (масс. %): CaO – 63...66, SiO_2 – 21...24, Al_2O_3 – 4...8, Fe_2O_3 – 2..4.

Их суммарное количество составляет 95–97 %. В небольших количествах в виде соединений (примесей) могут присутствовать MgO, Na₂O, K₂O, SO₃, TiO₂, Cr₂O₃.

Характеристика минералов клинкера. Алит активен в реакции с водой. Тепловой эффект гидратации составляет 502,7 Дж/г, за трое суток выделяется 75–80 % от этого количества теплоты. Минерал способен очень быстро твердеть, продукт твердения имеет большую прочность. Поэтому высокое содержание C₃S имеет важное значение для качества цемента.

Белит значительно менее активен в реакции с водой. Тепловой эффект гидратации –259,78 Дж/г, за трое суток гидратации выделяется только 10 % от этого количества теплоты. C₂S твердеет очень медленно, продукт твердения имеет невысокую прочность в первые недели и месяцы, но постепенно прочность может повышаться (при положительной температуре, влажной среде).

Трехкальциевый алюминат наиболее активный в реакции с водой, тепловой эффект гидратации его достигает 850,57 Дж/г, причем за трое суток выделяется не менее 80 % от этого количества. C₃A быстро твердеет, однако продукт твердения имеет низкую прочность.

Тепловой эффект гидратации четырекальциевого алюмоферрита – 419 Дж/г. По скорости твердения занимает промежуточное положение между C₃S и C₂S. Прочность продуктов твердения C₄AF выше, чем у продуктов твердения C₂S.

Таким образом, количественное содержание минералов в клинкере оказывает влияние на свойства цемента. Имея данные о составе клинкера, можно предопределить основные свойства цемента и особенности его твердения в различных условиях эксплуатации.

Взаимодействие минералов клинкера с водой. Алит (C₃S) под действием воды подвергается гидролизу с выделением Ca(OH)₂ и последующей гидратации:



где n зависит от температуры (при $t_{\text{комн.}}$ близко к 2).

В обычных условиях твердения гидролиз останавливается на этой первой ступени, так как высокая концентрация ионов Ca²⁺ и OH⁻ будет препятствовать дальнейшему протеканию этого процесса.

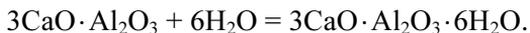
Белит C₂S, находясь в одной системе с C₃S, гидролизу не подвергается, но гидратируется по уравнению:



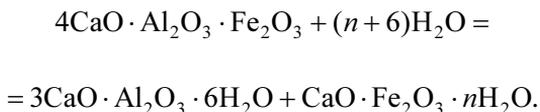
Имеет место только гидратация. В этих условиях гидролиз не идет, так как вода уже насыщена гидроксидом кальция.

Таким образом, двухкальциевый гидросиликат – это основной минерал цементного камня, обеспечивающий прочность.

Для трехкальциевого алюмината общепринятым является следующее уравнение реакции гидратации:

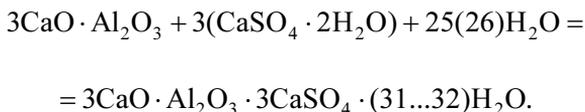


Четырехкальциевый алюмоферрит (C_4AF) гидролитически расщепляется с образованием шестиводного трехкальциевого алюмината и гидроферрита кальция:



Гидратационное твердение портландцемента осуществляется в соответствии с теорией А.А. Байкова¹.

Как указывалось выше, при помолу цементного клинкера добавляют небольшое количество двуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3–5 % от массы цемента) для регулирования сроков схватывания цементного теста. Без добавки двуводного гипса цементное тесто может схватываться очень быстро, так как реакция C_3A с водой протекает с большой скоростью, что затрудняет или делает невозможным операции перемешивания, укладки и уплотнения бетонных смесей. Замедление указанной реакции достигается введением двуводного гипса, который взаимодействует с C_3A с образованием трисульфогидроалюмината кальция² в начале гидратации портландцемента:

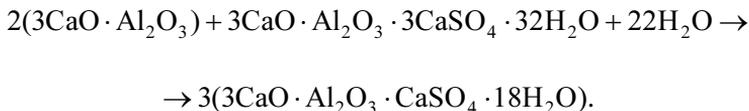


¹В дальнейшем его представления о механизме гидратации цемента были развиты О.П. Мчедловым-Петросяном и В. Рихартцем.

²Минерал этtringит.

В насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ этtringит сначала выделяется в коллоидном состоянии. На поверхности C_3A образуются гелевидные пленки гидросульфoалюмината кальция, которые сдерживают диффузию воды. Далее этtringит трансформируется в состояние в виде длинных иглоподобных кристаллов, и сплошность пленки нарушается, гидратация ускоряется – наступает схватывание цементного теста.

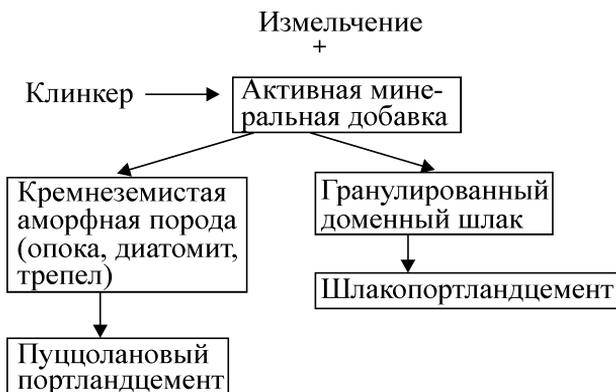
После израсходования двухводного гипса этtringит взаимодействует с $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с образованием моносульфата кальция:



Более 80 % цементных бетонов изготавливается с использованием разнообразных по составу добавок; одни имеют свойство ускорять твердение, другие – замедлять твердение. Например, ускорители твердения: CaCl_2 , Na_2SO_4 , NiCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$; замедлители твердения: CuCl_2 , SnCl_2 , ZnCl_2 .

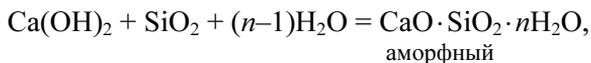
В нормальных условиях (5–25 °C) длительность твердения цемента с достижением марочной прочности занимает 28 сут. Этот процесс можно провести за 12–18 часов в пропарочной камере (80–90 °C) и даже за 8–12 часов в автоклаве (175–180 °C).

Смешанные цементы получают путем совместного измельчения клинкера с активной минеральной добавкой:



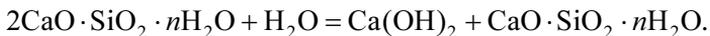
Количество добавки в составе смешанных цементов достигает 30–40 %, а иногда 70–75 %.

Активная минеральная добавка способна в процессе твердения взаимодействовать с гидроксидом кальция по уравнению реакции:



где n изменяется от 2 до 3.

В результате в жидкой фазе твердеющего теста снижается концентрация ионов OH^- и становится возможным дальнейший гидролиз:



Увеличиваются общее количество продуктов гидратации и плотность цементного камня. Более низкая себестоимость, твердение с меньшим тепловым эффектом позволяют использовать эти цементы для массивных бетонных конструкций подводных и подземных сооружений.

ГЦПВ – *гипсоцементноупоцолановые вяжущие* являются трехкомпонентными и состоят из портландцемента (10–25 %), строительного гипса (40–75 %) и активной минеральной добавки (10–25 %).

Твердение таких вяжущих происходит в два этапа. На первом этапе гидратируется строительный гипс и через 2–3 часа достигается прочность, равная 30–40 % от марочной. Второй этап – гидратация портландцемента и взаимодействие Ca(OH)_2 с активной минеральной добавкой.

Глиноземистый цемент (алюминатный цемент). Глиноземистый цемент получают из сырьевой смеси, состоящей из бокситов¹ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и известняка.

Существуют два способа получения глиноземистого цемента: плавление и спекание. В России разработан и используется способ производства глиноземистого цемента способом плавления в доменной печи. Бокситы, применяемые при этом способе производства, могут содержать неограниченное количество примесей оксидов железа, т.к. железо восстанавливается углеродом и переходит в состав чугуна. Доменная печь выдает и чугун, и глиноземистый клинкер.

При получении глиноземистого клинкера и чугуна в доменной печи сырьевая смесь составляется из следующих компонентов: железистого боксита, известняка, металлического лома и кокса. Из-

¹Используются низкосортные бокситы с содержанием 40–55 % Al_2O_3 .

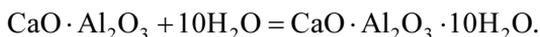
вестняк (CaCO_3), а также доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), добавляют в шихту в качестве флюсов¹.

В процессе нагревания сырьевой смеси в интервале температур 250–1 000 °С удаляется вода из бокситов, а при температуре примерно 900°С начинается разложение CaCO_3 . Образующийся за счет реакции декарбонизации (1) оксид кальция вступает в реакцию с оксидом алюминия (2):



Основные минералы клинкера глиноземистого цемента: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; а также $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Химические реакции гидратационного твердения глиноземистого цемента сильно зависят от температуры. Низкие температуры (менее 10 °С) наиболее благоприятны для гидратации однокальциевого алюмината $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ согласно уравнению:



Если температура в пределах 10–25 °С, то однокальциевый гидроалюминат сразу же подвергается разложению:



или



Процесс протекает по стадиям. Сначала при гидратации $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ образуется $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 10$), который сравнительно быстро (в течении нескольких часов) переходит в гель. Получающийся гель неустойчив, из него выделяются и кристаллизуются восьмиводный двухкальциевый гидроалюминат и гидроксид алюминия:

¹Назначение флюсов – образовывать с пустой породой руды и золой кокса сравнительно легкоплавкий сплав (шлак).



Эта реакция протекает быстро. Вода, образующаяся в ходе реакции, вступает во взаимодействие с еще не прореагировавшими частицами цемента, при этом выделяются новые количества кристаллов гидроалюмината кальция и гель гидроксида алюминия.

Дальнейшее повышение температуры приводит к следующему превращению:



Объем новообразований при этом уменьшается на 20–30 % и возникают напряжения в цементном камне, что снижает прочность в 2–3 раза.

Минерал $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ взаимодействует с водой очень активно и схватывается уже по истечении нескольких минут. Продуктами гидратации являются высокоосновные гидроалюминаты кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Выделяющиеся кристаллы образуют пленки на негидратированных зернах $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, замедляя дальнейшее растворение последних. Количество CaO в растворе по этой причине уменьшается и создаются условия для кристаллизации $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В процессе гидратации $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ выделяется гель гидроксида алюминия, но в меньшем количестве, чем при твердении однокальциевого алюмината.

В результате гидратации $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ образуются те же продукты, что и при твердении $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, но процесс протекает со значительно меньшей скоростью. При гидратации $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ выделяется в большом количестве гидроксид алюминия.

Твердение глиноземистого цемента протекает настолько интенсивно, что уже через сутки достигается 90 % конечной прочности.

Глиноземистый цемент образует цементный камень высокой плотности, пористость которого в два раза меньше, чем у портландцемента. При твердении глиноземистого цемента связывается воды примерно в два раза больше, чем при твердении портландцемента, а промежутки между кристаллами заполнены $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Твердение глиноземистого цемента сопровождается интенсивным выделением теплоты. Поэтому его нельзя применять в условиях жаркого климата, при тепловлажностной обработке изделий, бетонировании массивных конструкций.

Цементный камень глиноземистого цемента разрушается в сильнощелочной среде вследствие образования алюминатов, т.к. в цементном камне присутствует $Al(OH)_3$ (амфотерный гидроксид). Поэтому глиноземистый цемент не допускается применять в средах, содержащих щелочи.

Глиноземистый цемент стоит дороже портландцемента, поэтому применяется он лишь в тех случаях, когда экономически выгодно используются его свойства. Например, быстрое твердение и высокая прочность позволяют использовать глиноземистый цемент при проведении различных аварийно-восстановительных работах (прорывы плотин, труб, ремонт дорог и мостов, срочное возведение фундаментов и т.д.). На основе глиноземистого цемента изготавливается огнеупорный бетон. Он также применяется при зимнем бетонировании и для торкретирования.

11.6. Коррозия цементного камня и бетона¹

Внешняя среда вызывает разрушение цементного камня и бетона. В результате коррозионных разрушений снижается долговечность бетонных и железобетонных конструкций. Основное значение в современном строительстве имеют бетоны на портландцементе.

Затвердевший цементный камень бетона на портландцементе состоит из следующих компонентов: $Ca(OH)_2$, $2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ и др.

Физическая коррозия бетона. К физическим видам коррозии бетона относятся:

- влияние пониженных температур (попеременное замораживание и оттаивание);
- попеременное увлажнение и высыхание бетона;
- разрушение бетона вследствие кристаллизации солей.

Под действием пониженной температуры в порах бетона возникают следующие процессы, приводящие к разрушению. Во-первых, происходит увеличение объема воды при замерзании, что ведет к возникновению большого гидравлического давления на стенки пор и ка-

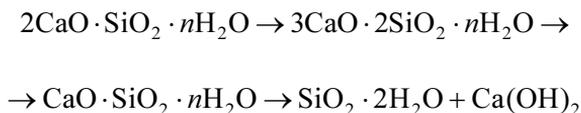
¹Бетон на неорганических вяжущих представляет собой искусственный каменный материал, получаемый в результате формования и твердения правильно подобранной бетонной смеси, состоящей из вяжущего вещества, воды, заполнителей и специальных добавок.

пилляров. Во-вторых, благодаря локальному увеличению концентрации раствора из-за отделения замерзающей воды от раствора, возникает осмотическое давление, величина которого достигает 1–2 МПа.

Попеременное увлажнение и высыхание цементного камня и бетона вызывает соответственно деформации – набухание или усадку.

Коррозия бетона в результате кристаллизации солей связана с воздействием на бетон водных сред, содержащих растворенные соли (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , MgSO_4). В порах бетона в результате испарения воды из агрессивного раствора происходит кристаллизация растворенных солей. Выделяющиеся из раствора соединения при кристаллизации оказывают давление на стенки пор и капилляров, что может вызвать деформации бетона, а иногда и полное его разрушение. Наиболее опасно для бетона не просто кристаллизация соли, а образование кристаллогидратов с увеличением объема твердой фазы.

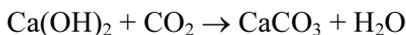
Химическая коррозия бетона. Коррозия выщелачивания. Действие воды (мягкой) на бетон ведет к вымыванию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из бетона. В результате снижения его концентрации нарушаются условия устойчивости высокоосновных гидроалюминатов и гидросиликатов. После снижения его концентрации ниже 1,1 г/л начинается разрушение (изменение) других компонентов цементного камня. Так, например,



Постепенный отвод $\text{Ca}(\text{OH})_2$ во внешнюю среду сопровождается необратимым процессом разрыхления бетона и уменьшения его прочности.

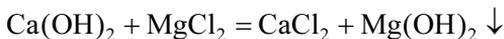
Выщелачивание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в количестве 15–30 % от общего содержания в цементном камне вызывает понижение прочности на 40–50 %. Процесс ускоряется, если на бетон действует мягкая вода или вода под давлением.

Углекислотная коррозия. Избыточная углекислота (увеличение количества CO_2 в воде сверх равновесного) вызывает растворение образовавшегося карбоната кальция на поверхности:



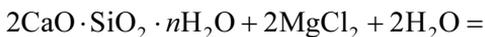
В результате вымывания его из бетона увеличивается пористость, проницаемость бетона.

Магнезиальная коррозия. В морской воде, в грунтовых водах содержатся соли магния ($MgSO_4$, $MgCl_2$). При действии такой воды на бетон происходят следующие реакции:



$Mg(OH)_2$ – (рыхлая объемная масса) выпадает в осадок в виде пленки, проницаемой для воды, $CaCl_2$ вымывается, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в морской воде также вымывается.

Соли магния могут взаимодействовать с составными частями цементного камня:



В результате цементный камень превращается в рыхлую массу.

Сульфатная коррозия бетона возникает под действием воды, содержащей сульфат кальция, магния, натрия и др.:

Образование трехсульфатного гидросульфалюмината сопровождается увеличением объема, что приводит к возникновению внутренних напряжений в бетоне и появлению трещин (*рис. 11.1*).



этрингит

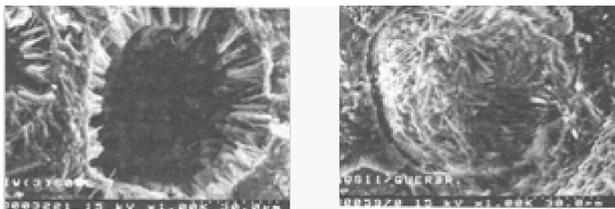
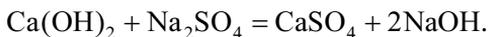


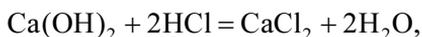
Рис. 11.1. Кристаллы этtringита в порах бетона

Если в воде содержится сульфат натрия, то вначале с ним взаимодействует $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Равновесие реакции смещается вправо за счет взаимодействия образовавшегося CaSO_4 с трехкальциевым алюминатом (см. *сульфатная коррозия*).

Кислотная коррозия. Возникает под действием кислот, находящихся в сточных водах промышленных предприятий и грунтовых водах:



Под действием кислот могут разрушаться и другие компоненты цементного камня.

Все методы защиты бетона от коррозии можно свести в следующие группы:

- правильный выбор цемента;
- изготовление особо плотного бетона;
- использование защитных покрытий;
- регулирование состава коррозионной среды (например, нейтрализация кислых вод, контактирующих с бетоном).

Вопросы для самоподготовки

1. Как влияют технологические условия при обжиге двухводного гипса на состав и свойства вяжущих?

2. Дайте сравнительную характеристику минералов C_3S и C_2S .

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия минералов клинкера портландцемента с водой, если все минералы находятся в водной реагирующей системе.

4. Какая активная минеральная добавка используется при получении пуццоланового портландцемента и шлакопортландцемента? Какую функцию выполняет эта добавка? Где используются указанные цементы?

5. В грунтовых водах содержатся соли магния (MgSO_4 и MgCl_2). Возможна ли коррозия бетона, контактирующего с такой водой? Напишите уравнения реакций.

6. Будут ли подвергаться бетонные сооружения разрушению при контакте с водой, содержащей значительные количества анионов SO_4^{2-} ? Почему? Дайте подробное объяснение.

Литература к главе 11

1. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Медиа, 1982.

2. Агасян Э.П., Корытин А.А., Котенева И.В., Мясоедов Е.М. Помощник в решении примеров и задач и в освоении курса «Химия в строительстве». Учебное пособие. Под ред. проф., докт. хим. наук В.И. Сидорова. М.: Издательство АСВ, 2008.

3. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1980.

4. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. СПб.: Стройиздат, 1996.

5. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства. М.: МИКХиС, 2007.

6. Сидоров В.И., Агасян Э.П., Никифорова Т.П. и др. Химия в строительстве. Учебник для вузов. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.

7. Сулименко Л.М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе: Учеб. для вузов. М.: Высшая школа, 2005.

8. Федосов С.В., Базанов С.М. Сульфатная коррозия бетона. — М.: Изд-во АСВ, 2003.

9. Шмитько Е.И., Крылова А.В., Шаталова В.В. Химия цемента и вяжущих веществ. М.: Проспект Науки, 2006.

Глава 12. Органические высокомолекулярные соединения – как основа органических вяжущих

12.1. Основы органической химии

Помимо неорганических вяжущих веществ широкое применение получили органические вяжущие вещества, большинство из которых являются высокомолекулярными соединениями (ВМС). Их используют в промышленно-гражданском, гидротехническом, дорожном строительстве в виде конструкционных, кровельных, гидроизоляционных, уплотняющих и др. материалов. Чтобы квалифицированно разобраться в вопросах, связанных с использованием ВМС в строительстве, необходимо знать основы органической химии и химии полимеров.

Органической химией называют химию соединений, в которых содержится элемент углерод. Углерод с водородом образует соединения, называемые углеводородами. Более точно можно сказать, что органическая химия – это химия углеводородов и их производных.

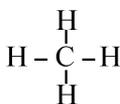
В настоящее время известно более 10 млн. органических соединений и их число постоянно увеличивается.

Многообразие органических соединений и особенности их свойств позволила объяснить *теория химического строения*, созданная в 1861 г. русским химиком-органиком А.М. Бутлеровым, которая в дальнейшем была дополнена квантово-химическими представлениями.

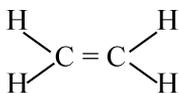
Сущность этой теории в настоящее время можно определить так: *физические и химические свойства органических соединений определяются составом их молекул, а также химическим, пространственным и электронным строением.*

Изображение органических соединений с помощью структурных формул. Изомерия

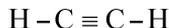
Изображение органических соединений с помощью символов для элементов и черточек для обозначения химических связей называют структурными формулами (формула строения). Например:



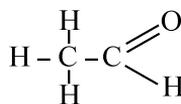
метан



этен



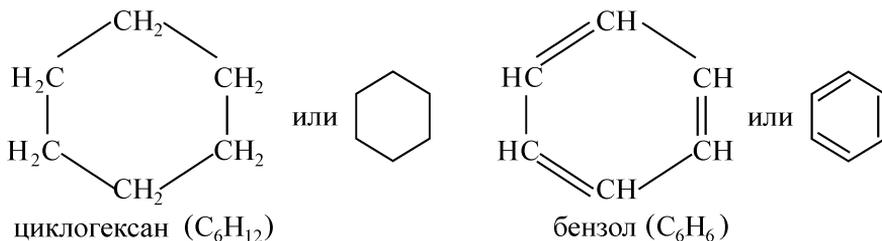
этин



этаналь

Простая связь обозначается одной черточкой (σ -связь), двойная – двумя, тройная – тремя. Число черточек при атоме соответствует его валентности, а последовательность соединения атомов в молекуле называют *химическим строением*.

При изображении циклических соединений начертания символов углерода и водорода часто опускают, и их присутствие подразумевается:



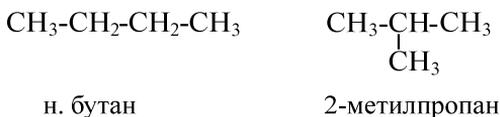
Структурные формулы наглядно показывают последовательность соединения атомов в молекуле, с учетом их валентности и химической природы (химических свойств), но не расположение атомов в пространстве.

Изомеры – вещества, имеющие одинаковый состав молекул (одну и ту же брутто-молекулярную формулу), но различное химическое строение и обладающие поэтому разными свойствами.

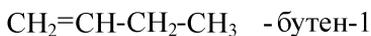
Изомерия – явление существования химических соединений с одинаковым качественным и количественным составом, но отличающихся химическим строением, а следовательно и свойствами. Различают структурную и пространственную изомерию.

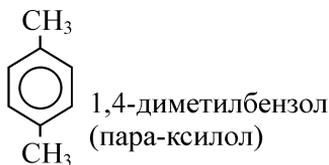
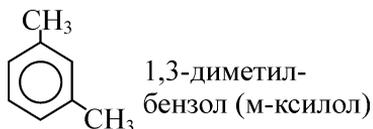
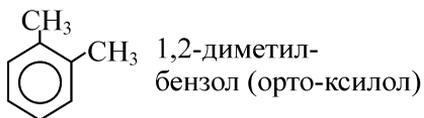
Структурная изомерия присуща всем классам органических соединений:

а) изомерия углеродного скелета:

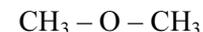


б) изомерия положения:





в) межклассовая изомерия:



диметилвый эфир

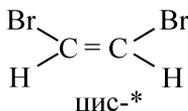


этиловый спирт

Одной и той же молекулярной формуле $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ могут соответствовать как минимум два различных по строению вещества. Этиловый спирт и диметилвый эфир являются изомерами, они имеют различное химическое строение при одном и том же составе и молекулярной массе. Различное химическое строение определяет и различные свойства этих соединений.

Пространственная изомерия включает геометрическую, оптическую и другие виды изомерии.

г) Геометрическая изомерия, цис-транс изомерия



Наличие двойной связи позволяет удерживать атомы в молекуле в одном из этих положений, поскольку вокруг π -связи невозможно свободное вращение атомов и частей молекул.

Электронное строение атома углерода

При изучении органической химии особый интерес представляет электронное строение атома углерода, определяющее во многом различия между органическими и неорганическими соединениями. На основе квантово-механических представлений об электронном строении атомов (см. гл. I) основное и возбужденное состояния атома углерода следующие:

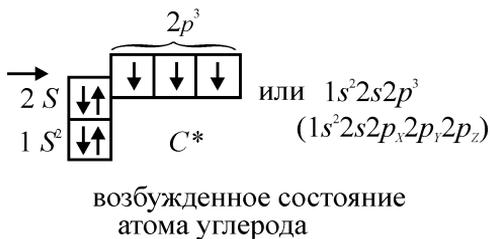
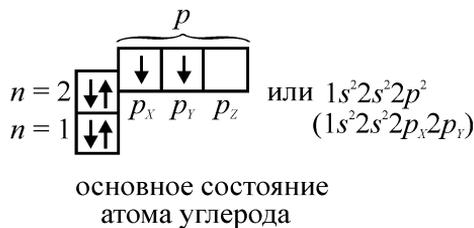


Рис. 12.1. Электронное строение атома углерода

На *рис. 12.1* показано, что атом углерода в момент химической реакции возбуждается, т.е. переходит из основного состояния ($1s^2 2s^2 2p^2$) в *возбужденное* ($1s^2 2s 2p^3$), условно обозначаемое C^* . При этом происходит распаривание $2s$ -электронов и переход одного из них на свободную $2p$ -орбиталь. В результате такого перехода образуются четыре неспаренных электрона – один $2s$ и три $2p$. Это возможно потому, что состояния $2s$ и $2p$ достаточно близки в энергетическом отношении, а затраченная при этом переходе энергия (676,2 кДж/моль) затем с избытком компенсируется при образовании четырех связей (в том числе и двух новых в сравнении с основным состоянием) – за счет выделения энергии связей. Однако, ошибочно предполагать, что в молекуле метана имеются четыре неравноценные связи: одна $s-s$ связь и три $s-p$ связи, обладающие различной энергией. Это противоречит многим экспериментальным данным, согласно которым в симметрично построенных соединениях углерода (метан, тетрахлорид углерода и др.) все связи (C–H или C–Cl) одинаковы. Для объяснения этого факта было введено понятие о *гибридизации* (смешении) орбиталей (Л. Полинг, Ж. Слейтер, 1931). Было показано, что электроны в молекулах располагаются не на чистых s и p орбиталях, а на «смешанных» – гибридных.

Такие орбитали полнее перекрываются с орбиталями других атомов, образуя более прочные связи. Этому способствует форма

гибридных орбиталей (рис. 12.2). В пространстве они располагаются симметрично и обладают одинаковой энергией.

Для атома углерода возможны три валентных состояния с различными типами гибридизации.

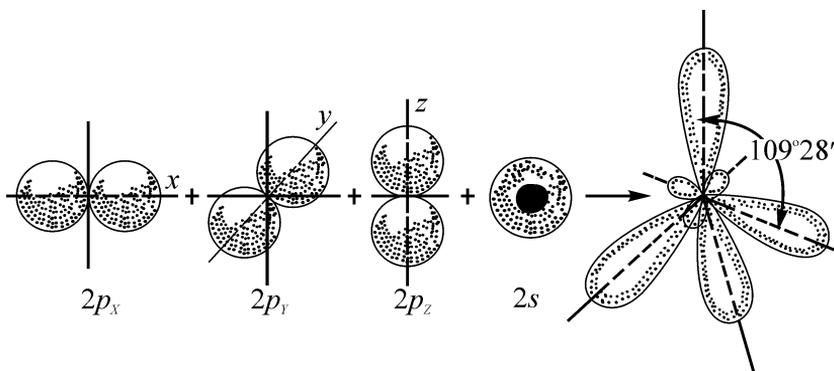


Рис. 12.2. Схема образования четырех sp^3 гибридных атомных орбиталей (АО)

sp^3 -гибридизация. При этой гибридизации происходит смешение $2s$ и трех $2p$ -орбиталей – в результате образуются четыре одинаковые гибридные орбитали, обладающие наибольшей вероятностью нахождения в пространстве в форме неправильной «восьмерки». Все четыре гибридные орбитали строго симметричны в пространстве относительно точки – центра тетраэдра. Оси симметрии указанных гибридных орбиталей располагаются относительно друг друга под углом $109^\circ 28'$ (рис. 12.2). Такая геометрия обеспечивает минимальное отталкивание между четырьмя связывающими парами электронов – например в молекуле метана CH_4 .

Состояние углеродного атома с sp^3 -гибридными АО называется первым валентным состоянием, оно характерно для предельных углеводородов.

sp^2 -гибридизация. Эта гибридизация – результат смешения одной $2s$ и двух $2p$ -орбиталей. При этом образуются три гибридные орбитали, симметричные относительно одной плоскости. Оси симметрии указанных гибридных орбиталей располагаются под углом 120° друг к другу. Третья $2p$ -орбиталь, не принимающая участия

в гибридизации, сохраняет свою прежнюю форму, и ее ось симметрии перпендикулярна плоскости симметрии гибридных орбиталей (рис. 12.3).

Такое состояние атома углерода называют вторым валентным состоянием. Этот тип гибридизации характерен для углерода, связанного двойной связью (непредельные углеводороды ряда этилена).

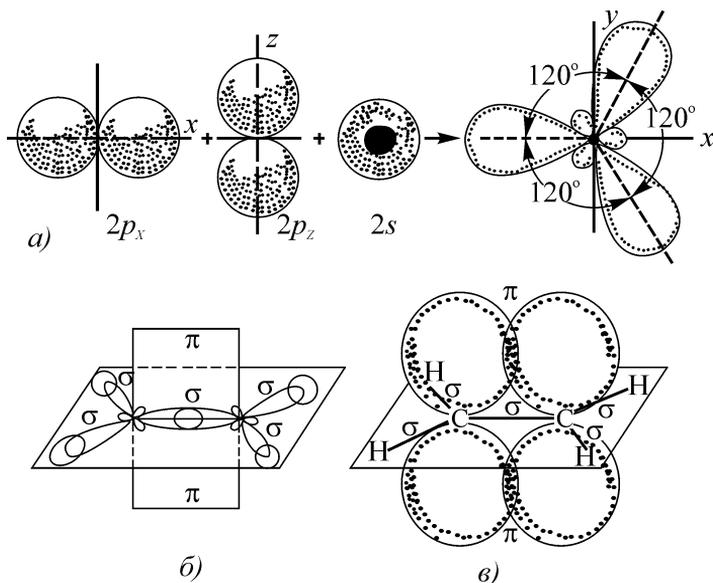


Рис. 12.3. Схема образования трех sp^2 -гибридных атомных орбиталей (а); схема строения связей этилена (б); образование π -связи за счет перекрытия двух негибризованных $2p$ -электронов (в)

sp -гибридизация. при смешении $2s$ и одной $2p$ АО образуются две гибридные орбитали, симметричные относительно осевой линии, с образованием валентных углов 180° . Остальные две $2p$ -орбитали, не участвуют в гибридизации и расположены таким образом, что их оси симметрии взаимно перпендикулярны (рис. 12.4). При таком типе гибридизации углерод находится в третьем валентном состоянии. Эта гибридизация характерна для атомов углерода, связанных тройной связью (непредельные углеводороды ряда ацетилена).

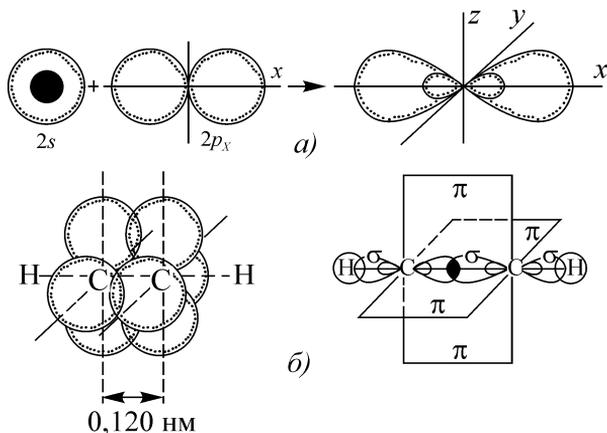


Рис. 12.4. Схема образования двух sp -гибридных атомных орбиталей (а) и схематическое изображение связей в ацетилене (б)

Природа и типы химической связи

Химическая связь между атомами осуществляется с помощью электронов. Основные типы химической связи – ионная и ковалентная (см. гл. 2). Ковалентная связь – наиболее распространенный тип химической связи в органической химии. Она образуется при перекрывании атомной орбитали одного атома с атомной орбиталью другого.

σ -связь. Рассмотрим схему перекрывания атомных орбиталей при образовании метана (рис. 12.5). На рис. 12.5 для наглядности показана схема перекрывания одной sp^3 -гибридной АО атома С и одной s -АО водорода. Такой случай перекрывания АО, когда ось симметрии образующейся связи (молекулярной орбитали – МО) совпадает с линией связи (т.е. линией, соединяющей атомы С и Н в данном случае), носит название σ -связь. Для нее характерна возможность свободного вращения атомов (С и Н в данном случае) относительно связи.

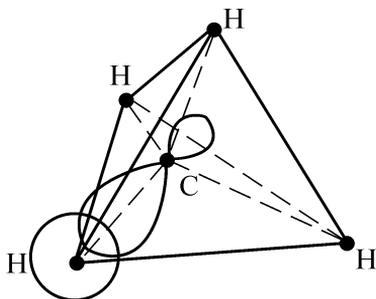


Рис. 12.5. Схема перекрывания одной sp^3 -гибридной АО атома С и одной s -АО водорода

Примеры σ -связей (такие связи относятся к одинарным (простым)).

Связь	H – H	C – H	C – C
Тип перекрывающихся АО	$s \ s$	$sp^3 \ s$	$sp^3 \ sp^3$

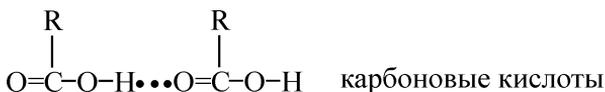
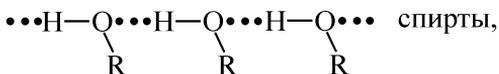
В предельных углеводородах, в которых атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации, имеются только σ -связи. Если в образовании химической связи одновременно участвуют гибридные и негибридизованные АО одного атома, то такую химическую связь называют кратной. Она может быть двойной (в случае двух пар электронов) или тройной (с участием трех пар электронов). Кратные связи состоят из одной σ -связи и одной или двух π (пи)-связей.

При образовании двойной связи σ -связь образуется в результате перекрывания sp^2 -гибридных АО, а π -связь – негибридизованных $2p$ АО. Электроны, принимающие участие в образовании π -связей называют π -электронами.

Двойная углерод – углеродная связь характерна для этиленовых углеводородов, а тройная – для ацетиленовых.

Длина связи¹ зависит от характера связи. Чем больше кратность связи, тем она короче (C – C – 0,154 нм; C = C – 0,134 нм.; C \equiv C – 0,120 нм).

Важную роль в химии органических соединений играет водородная связь, возникающая между атомами, имеющими свободную электронную пару (например, кислород, азот, сера и др.) и водородом, который связан с другим атомом высокополярной ковалентной связью (например $\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$). Возникновение такой связи, например между молекулами, содержащими гидроксильные группы (спиртов, карбоновых кислот) можно представить в виде схемы:



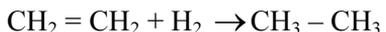
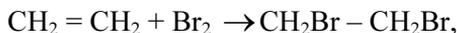
¹Длина связи – расстояние между ядрами атомов, обычно выражаемое в нанометрах (1 нм = 10^{-9} м).

Водородная связь обуславливает ассоциацию молекул, поэтому для таких веществ характерны более высокие температуры кипения и плавления, наблюдается изменение растворимости и электрической проводимости и т.д.

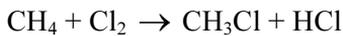
Типы химических реакций и их механизмы

В органической химии часто встречаются следующие типы химических реакций.

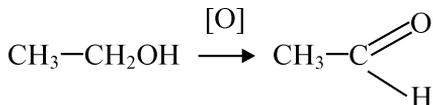
Реакции присоединения. В этом случае из двух или (нескольких) молекул образуется одно новое вещество:



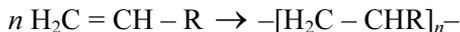
Реакции замещения. В молекуле один атом (или группа атомов) замещается другим атомом (или группой атомов), в результате чего образуются новые вещества:



Реакции окисления:



Реакции полимеризации:



Известны также реакции отщепления, разложения, перегруппировки и др.

Распад ковалентной связи между атомами А и В может быть осуществлен через два пути расщепления: гомолитическое или гетеролитическое (ионное).

При гетеролитическом расщеплении образуются ионы:



(ионы)

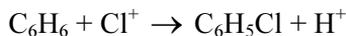
При гомолитическом расщеплении частицы А и В получают по одному электрону и становятся свободными радикалами:



В зависимости от характера атакующей частицы (B^+ , A^- , B^\bullet , A^\bullet) различают соответственно электрофильный, нуклеофильный и радикальный механизм реакции.

Примеры:

Электрофильное замещение (S_E):



Нуклеофильное замещение (S_N):



Радикальное замещение (S_R):



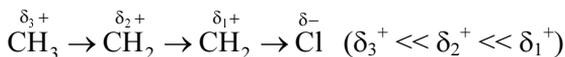
По электрофильному, нуклеофильному и радикальному механизмам могут протекать не только реакции замещения, но и присоединения, отщепления и др.

Ионные реакции катализируются обычно кислотами или основаниями. Радикальные реакции инициируются светом, высокой температурой или веществами, способными легко распадаться на радикалы.

Взаимное влияние атомов в молекуле

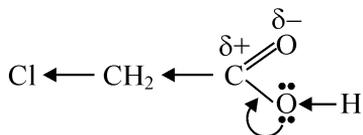
Взаимное влияние атомов в молекуле связано с перераспределением в ней электронной плотности под влиянием присутствующих атомов или групп атомов, отличающихся электроотрицательностью. В симметричной молекуле, состоящей из схожих по электроотрицательности атомов (статическое состояние), электронная плотность

распределяется равномерно. Под влиянием заместителя в органической молекуле происходит смещение электронной плотности. Аналогичный эффект наблюдается, когда молекула построена из различающихся по электроотрицательности атомов. В результате этого, σ -связь поляризуется, оказывая влияние на соседние атомы. Эффект, связанный со смещением электронной плотности вдоль σ -связей под влиянием различных по своей электронной природе атомов или групп, называют индуктивным эффектом I . Этот эффект является наиболее простой формой проявления взаимного влияния атомов в молекуле. По мере удаления от атома (или группы атомов), вызывающего смещение электронной плотности, влияние индуктивного эффекта в насыщенных системах ослабевает, например:



Если смещение электронной плотности происходит по цепи в сторону заместителя (например, атома хлора), то такой эффект называют отрицательным ($-I$).

В том случае, если атом (или группа атомов) смещают электронную плотность в сторону цепи (от себя), то индуктивный эффект будет положительным ($+I$), например для OH – группы:

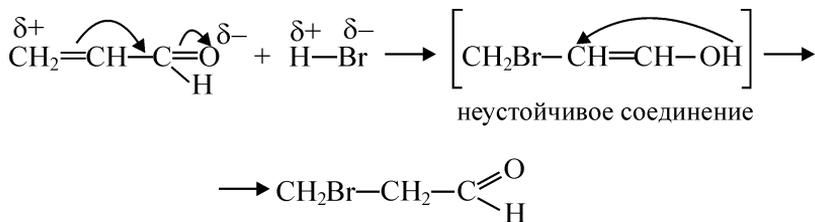


В молекулах с сопряженными¹ двойными связями, содержащих электродонорные и электроакцепторные заместители, под влиянием последних происходит смещение π -электронной плотности. В результате этого на противоположных концах такой системы появляются различные по знаку, но равные по величине частичные заряды. Такой тип электронного влияния называют эффектом сопряжения или мезомерным эффектом (M). Как и в случае индуктивного эффекта, группы, смещающие π -электронную плотность в сторону системы, проявляют $+M$ эффект. Наоборот, группы, вызывающие

¹Систему чередующихся простых и двойных связей называют системой сопряженных связей.

такое смещение в свою сторону, обладают $-M$ эффектом. Сопряженные связи в нереагирующей молекуле называют статическим эффектом сопряжения.

Примером влияния эффекта сопряжения на направление реакции может служить следующая реакция:



Реакция идет не по правилу Марковникова (см. стр. 287), т.к. пропионовый альдегид имеет систему двух сопряженных двойных связей (этиленовая и карбонильная), по концам которой и происходит присоединение HBr. Эффект сопряжения в отличие от индукционного эффекта передается по цепи сопряженных связей без ослабления. Явление сопряжения можно также проиллюстрировать на молекуле бутадиена-1,3:



Атомы углерода в молекуле бутадиена используют sp^2 -гибридные АО для образования σ -связей, а АО негибридизованных p -электронов, взаимно перекрываясь, образуют единую систему электронов или молекулярную орбиталь (МО), которая охватывает все четыре углеродных атома (рис. 12.6).

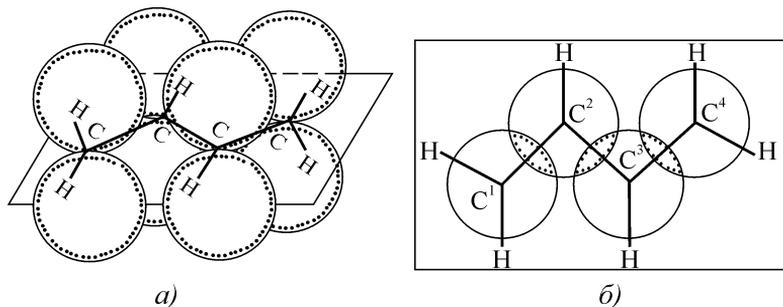
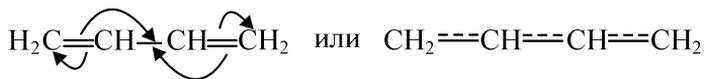


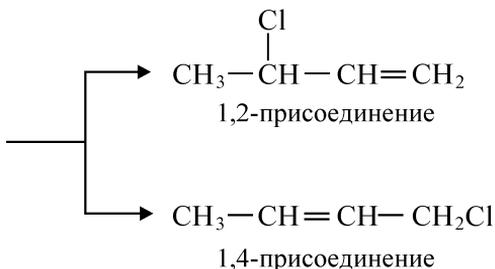
Рис. 12.6. Образование π -связей в молекуле бутадиена-1,3 за счет перекрывания $2p$ -орбиталей:

a – вид сбоку, *б* – вид сверху

Схематично это можно представить следующим образом:



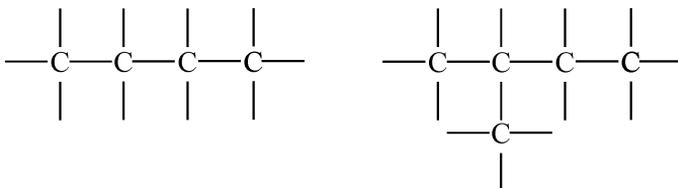
Такое сопряжение приводит к укорочению простой связи до 0,146 нм (указанная связь проявляет свойства двойной) и к стабилизации молекулы. Если указанные диены вступают во взаимодействия с реагентом, то под его влиянием происходит перераспределение электронной плотности в диенах. Этим и обуславливается их способность присоединять различные вещества не только по одной из двойных связей, но и по крайним атомам сопряженной системы – в 1,4 положение. Необходимо учитывать, что под влиянием атакующей частицы может протекать дополнительное перераспределение π -электронной плотности по цепи сопряжения, что часто приводит к предпочтительности 1,4 присоединения.



Классификация и номенклатура органических соединений

В зависимости от структуры углеродной цепи органические соединения делят на следующие большие разделы:

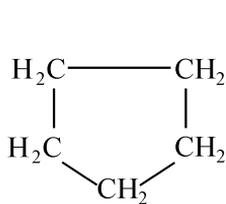
I. Ациклические соединения – соединения с открытой (неразомкнутой) цепью углеродных атомов (прямой или разветвленной).



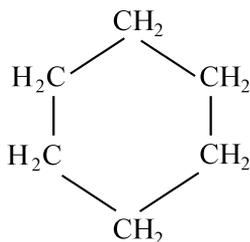
Такие соединения называют также алифатическими соединениями или соединениями жирного ряда.

II. Циклические соединения – соединения, в которых углеродные атомы образуют циклы. Эти соединения делят на карбоциклические и гетероциклические.

1. *Карбоциклические* соединения образованы только углеродными атомами. В свою очередь карбоциклические соединения могут быть циклическими:

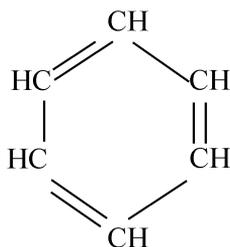


циклопентан

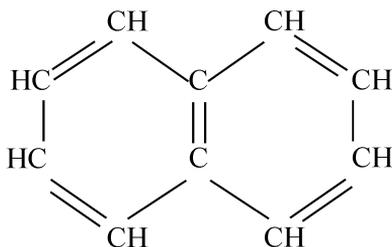


циклогексан

и ароматическими (см стр. 257)

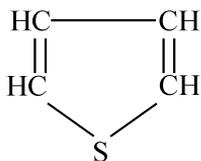


бензол

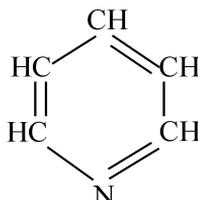


нафталин

2. *Гетероциклические* соединения – циклы, в состав которых кроме атомов углерода входят и другие гетероатомы:



тиофен



пиридин

При замене атомов водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов – *функциональные группы* – образуются многочисленные классы органических соединений, например:

Углеводороды R–H.	Сложные эфиры R–COOR
Галогенпроизводные R–Hal	Нитросоединения R–NO ₂
Спирты R–OH	Аминосоединения R–NH ₂
Альдегиды R–CHO	Сульфокислоты R–SO ₃ H
Кетоны R–CO–R'	Металлоорганические соединения R–Me
Кислоты R–COOH	
Простые эфиры R–O–R	и др.

Из этого ряда видно, что функциональная группа, связанная с радикалом, определяет класс соединения. Органические вещества, содержащие две или более различные функциональные группы, называют соединениями со смешанными функциями.

Каждый из этих классов делится в зависимости от характера связи между углеродными атомами на две группы: *предельные* и *непредельные*.

Углеводороды и их производные с одним и тем же атомом – заместителем или с одной и той же функциональной группой образуют *гомологические* ряды.

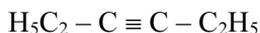
Гомологическим рядом называют ряд веществ, отличающихся друг от друга на любое число групп CH₂ (гомологическая разность), имеющих сходное строение и, следовательно, сходные химические свойства.

Номенклатура органических соединений

С увеличением числа органических соединений, полученных синтетическим путем, все больше стала ощущаться острая потребность в номенклатуре, которая учитывала бы структуру соединения. Так возникла *рациональная номенклатура*. В ней все изомеры и гомологи рассматриваются как производные наиболее короткого представителя данного класса углеводородов (например, в случае предельных углеводородов это метан, а непредельных – этилен и ацетилен). При этом учитывается название функциональных групп и радикалов, связанных с ней, например:



метилэтилкетон



диэтилацетилен

Для некоторых соединений эту номенклатуру используют и в настоящее время. Однако, при переходе к еще более сложным органическим соединениям рациональная номенклатура становится также малоприменимой. Более удобной и универсальной номенклатурой стала Женевская, разработанная и принятая на Международном конгрессе химиков в 1892 г. в Женеве. В дальнейшем она заполнялась и уточнялась новыми правилами и положениями (1930, 1957, 1965 гг.). В 1957 г. в Париже была принята современная международная номенклатура (официальная или систематическая), известная как правила IUPAC (ИЮПАК)¹. Эта номенклатура в основном повторяет правила Женевской номенклатуры с учетом некоторых дополнений (1979 г.).

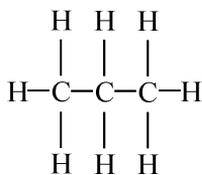
В настоящее время при названии органических соединений используется, главным образом, номенклатура IUPAC. Иногда более удобно применять другие виды номенклатуры. Согласно номенклатуре IUPAC, в основу названия соединения положена самая длинная углеродная цепь, в состав которой может входить одна или несколько функциональных групп (–ОН, –СООН, –СНО, –NH₂ и т.д.). нумерация в цепи начинается с того конца, к которому ближе расположен заместитель или наиболее «старшая» функциональная группа. По этому признаку такие группы можно расположить в ряд:



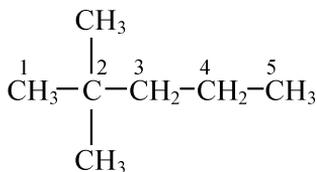
Многие из этих групп обозначают в название соединений специальными суффиксами (окончаниями): гидроксильная группа – *ол*, альдегидная группа – *ал* (*аль*), карбонильная группа – *он* и т.д.

Степень предельности углеводородной цепи выражают суффиксами – *ан* (насыщенная цепь); – *ен* (двойная связь); – *ин* (тройная связь); – *диен* (две двойные кратные связи) и т.д.

Ниже приводятся некоторые названия органических соединений.

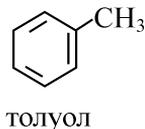
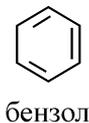
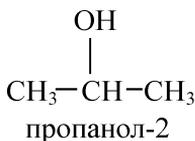
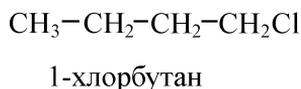
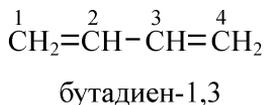
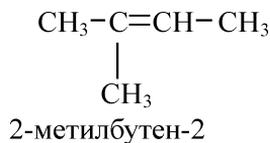
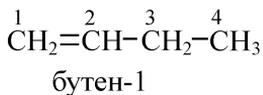


пропан



2,2-диметилпентан

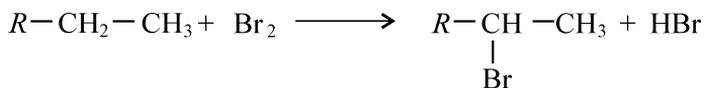
¹ИЮПАК – международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry).



Химические свойства некоторых представителей ациклических органических соединений

Предельные углеводороды

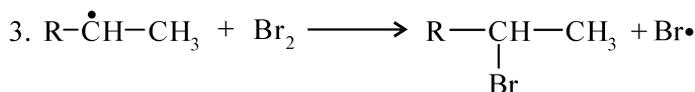
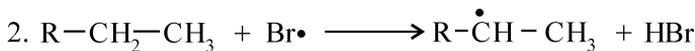
Химические свойства алканов определяются характером имеющихся в их молекулах связей. В молекулах алканов атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации и связан четырьмя связями с другими атомами. Эти связи имеют малую полярность, поэтому гетеролитический разрыв связей для них не характерен. В молекулах предельных углеводородов возможен главным образом гомолитический (радикальный) разрыв связей. Это определяет склонность парафинов к радикальным реакциям замещения, часто идущим в довольно жестких условиях. Рассмотрим реакцию бромирования алканов:



где R – алкил.

Реакция галогенирования алканов протекает по радикально-цепному механизму.





Образующийся на второй стадии радикал $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$, более устойчив, чем радикал $\text{R}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$.

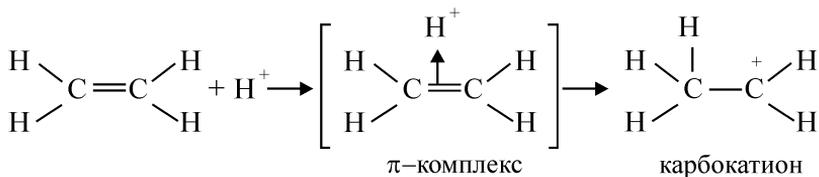
Непредельные углеводороды

Характерной особенностью строения алкенов является наличие двойной связи углерод – углерод. Указанная связь образована из 2-х АО углерода, одна из которых является sp^2 -гибридной, а другая не участвует в гибридизации, она же ответственна и за образование π -связи.

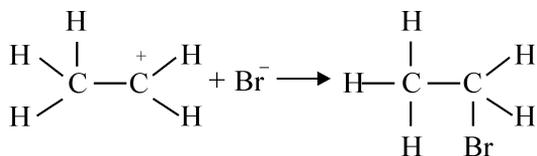
Эта связь характеризуется малой энергией (прочностью), легкой поляризуемостью и, в случае незамещенных алкенов, электронодонорными (нуклеофильными) свойствами.

Приведенные особенности π -связи обуславливают легкость *присоединения* реагентов как по *радикальному*, так и по ионному механизмам. Причем ионный механизм присоединения обычно начинается катионом или другими электрофильными реагентами.

По электрофильному механизму может происходить присоединение HBr , Br_2 , H_2O , HOCl и т.д.

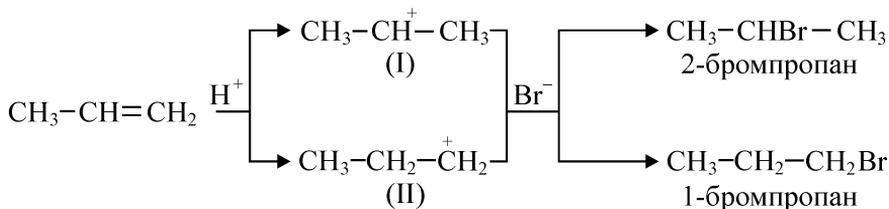


Переходный π -комплекс превращается в карбокатион (ион карбония). На завершающей стадии карбокатион реагирует с анионом, образуя конечный продукт присоединения:



Присоединение галогеноводородов к несимметричным олефинам происходит в соответствии с правилом В.В. Марковникова: *водород направляется преимущественно к наиболее гидрогенизированному углеродному атому.*

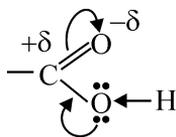
Так, для пропена механизм реакции следующий:



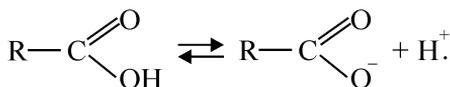
Катион I более устойчив, чем катион II, поэтому реакция протекает по направлению I в соответствии с правилом Марковникова.

Производные углеводов – карбоновые кислоты

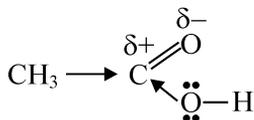
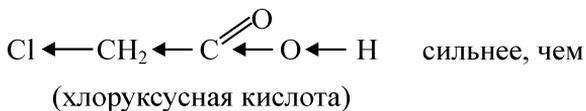
Карбоновые кислоты встречаются в свободном виде, например, муравьиная кислота HCOOH, валериановая кислота CH₃-(CH₂)₃-COOH, а также в виде сложных эфиров. Химические свойства карбоновых кислот, в первую очередь, определяются наличием в их молекулах карбоксильной группы:



Приведенное состояние перераспределения (смещения) электронных плотностей связей карбонильной группы (направления смещения указаны стрелками) приводит к диссоциации ее как кислоты:

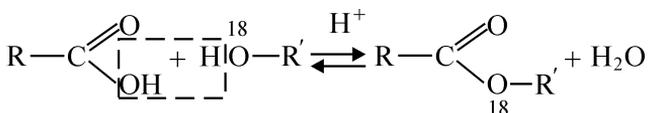


Константа диссоциации, а следовательно и сила кислоты, меняется при введении в радикал различных заместителей. Например:



(уксусная кислота)

При нагревании карбоновой кислоты со спиртом в присутствии концентрированной минеральной кислоты происходит образование сложных эфиров. Проводя этерификацию с использованием изотопной метки (спирта, содержащего изотоп ^{18}O) обнаружено, что этерификация с участием первичных спиртов приводит к образованию сложных эфиров с выделением воды за счет OH - группы кислоты:



Ароматические соединения

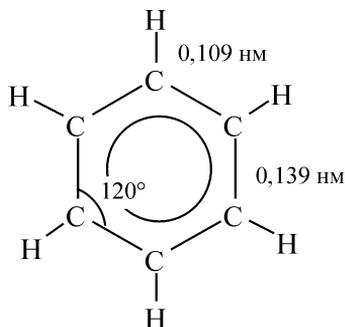
Ароматические соединения – циклические и характеризуются наличием в них системы сопряженных π -связей, вследствие чего реакции присоединения здесь протекают значительно труднее, чем реакции замещения.

Эти особенности органических соединений отличают их от непредельных, для которых характерными являются реакции присоединения по π -связям, а не реакции замещения. В ароматических соединениях π -связи образованы атомами углерода, замкнутыми в цикл. Атомы углерода, участвующие в образовании π -связей, характеризуются наличием трех sp^2 -гибридных АО, образующих σ -связи, и одной не участвующей в реакции $2p$ -АО, образующей π -связи.

Если рассмотреть строение шестичленного циклического соединения, построенного из атомов углерода, находящихся в состоянии sp^2 -гибридизации, то его особенность заключается в том, что этот цикл является правильным шестиугольником. Углы цикла равны 120° (правильнее говорить, что валентные углы σ -связей $\angle\text{C}-\text{C}-\text{C}$ равны

120°). Такой шестиугольный цикл имеет плоское строение (симметричен относительно плоскости), т.е. копланарен. Оси шести $2p$ -АО (по одной у каждого атома углерода) будут направлены перпендикулярно этой плоскости и параллельны между собой (рис. 12.7). Боковые перекрывания соседних $2p$ -орбиталей по обе стороны плоскости цикла образуют единую циклическую замкнутую систему π -связей (шестицентровую единую π -МО¹). Такое строение циклических молекул определяется как ароматическое.

Рассмотренный шестичленный цикл с сопряженными связями получил название «бензол». Строение молекулы имеет вид:



В молекуле бензола все связи $C \cdots C$ одинаковы, длина этих связей – 0,139 нм, меньше длины одинарной связи (0,154 нм), но больше длины двойной связи (0,133 нм).

Равномерное распределение π -электронной плотности между всеми углеродными атомами, обусловленное π -электронным сопряжением, является причиной высокой устойчивости бензола. Мерой такой устойчивости является значение энергии сопряжения², равное 150,7 кДж/моль.

Ароматическим характером обладает не только бензол, но и ряд других соединений.

Общими признаками всех ароматических соединений являются:

1. Молекула должна иметь циклическое строение.
2. Атомы, входящие в состав цикла (углерод или другие атомы), характеризуются sp^2 гибридизацией АО и наличием p -АО, не участвующей в гибридизации.

¹МО – молекулярная орбиталь (см. §2.3).

²Имеется в виду разность в энергии молекулы между ароматическим строением бензола и тем, которое он имел бы, обладая тремя изолированными π -связями.

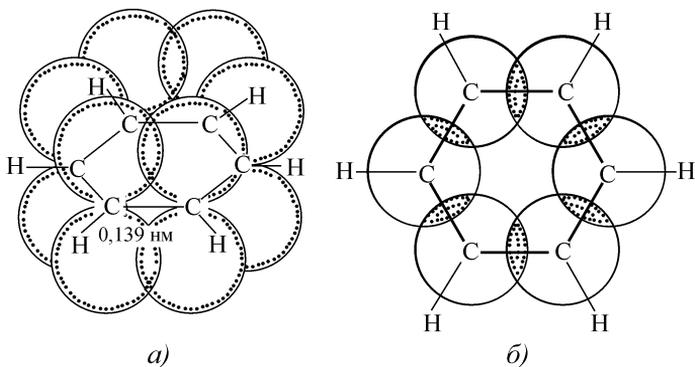


Рис. 12.7. Взаимное перекрывание $2p$ -орбиталей в молекуле бензола: *a* – вид сбоку; *б* – вид сверху (затемненные места показывают перекрывания $2p$ -орбиталей друг с другом)

3. Циклическая молекула должна быть копланарной (симметричной относительно плоскости), а оси симметрии негибризованных p -АО для атомов, входящих в цикл, должны быть параллельны между собой и перпендикулярны плоскости симметрии молекулы.

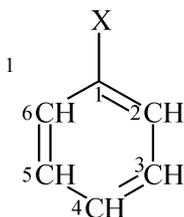
4. Число вышеуказанных негибризованных p -АО должно удовлетворять правилу Хюккеля $4n + 2$, где $n = 0, 1, 2, 3 \dots$

Понятие об ориентирующем влиянии заместителей

При введении в молекулу бензола заместителей происходит нарушение равномерного распределения π -электронной плотности. В результате бензольное кольцо становится частично поляризованным, что и определяет вхождение атакующего реагента в то или иное положение бензольного кольца¹.

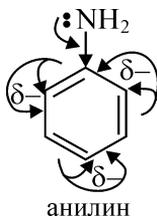
По влиянию на реакционную способность бензольного кольца все заместители делятся на две группы:

1. Заместители (ориентанты) первого рода: $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{Alk}$. Эти заместители смещают электронную плотность в сторону кольца, облегчая вхождение электрофильного



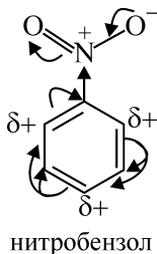
, где X – заместитель, положения: 2,6 – орто; 4 – пара; 3,5 – мета.

реагента в бензольное кольцо и ориентируя новый заместитель в *орто*- и *пара*- положения. Так, например, для молекулы анилина π -электронная плотность под влиянием электродонорной группы $-\text{NH}_2$ перераспределяется следующим образом²:



В результате сопряжения неподеленная пара электронов атома азота вступает во взаимодействие с делокализованными π -электронами бензольного кольца и смещается в его сторону (+M эффект). В результате индукционного эффекта (+I эффект) электронная плотность связи N – C также смещается в сторону кольца. Это приводит к тому, что преимущественно в *о*- и *п*- положениях бензольного кольца повысится электронная плотность, тем самым облегчится атака электрофильного реагента.

2. Заместители (ориентанты) второго рода: $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CCl}_3$. Эти заместители смещают электронную плотность от бензольного кольца, затрудняют вхождение электрофильного реагента в бензольное кольцо и ориентируют новый заместитель в *мета*- положение. Так, например, для молекулы нитробензола π -электронная плотность под влиянием электроакцепторной нитро-группы $-\text{NO}_2$ в системе смещается в обратном направлении – в сторону заместителя. В этом случае индуктивный эффект (–I) и эффект сопряжения (–M) действуют в одном направлении:



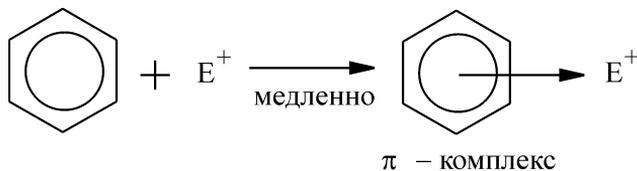
²На этой схеме маленькими стрелками обозначается смещение электронной плотности благодаря индукционному эффекту, большими – смещение за счет эффекта сопряжения.

Поэтому электронная плотность в бензольном кольце уменьшается во всех положениях, но в *m*-положении это уменьшение меньше чем в *o*- и *n*-положениях, и поэтому новый электрофильный реагент будет атаковать преимущественно *m*-положение.

Некоторые реакции ароматических углеводородов

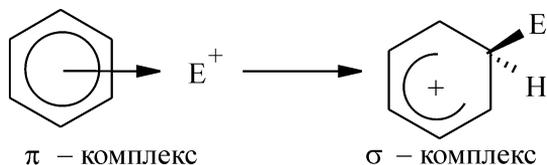
Ароматические углеводороды имеют большую склонность к реакциям электрофильного замещения, чем к реакциям присоединения. К реакциям электрофильного замещения относятся реакции галогенирования, нитрования, алкилирования, сульфирования и др. Механизм реакции электрофильного замещения в общем виде может быть представлен следующим образом:

1) Образование π -комплекса в результате взаимодействия π -электронной системы бензольного кольца с положительно заряженной или имеющей сильное сродство к электрону электрофильной частицей (обозначим ее условно E^+)



Частица E^+ подошла к молекуле бензола на расстояние, соизмеримое с межатомными расстояниями (в связях C–C и C–H; но собственного химического взаимодействия еще нет. Частица E^+ ассоциативно удерживается молекулой бензола);

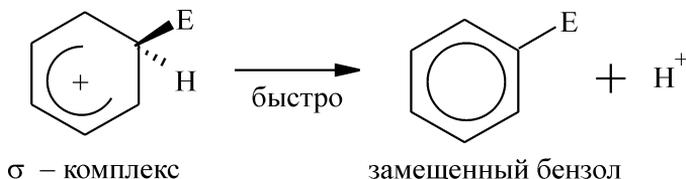
2) Образование σ -комплекса



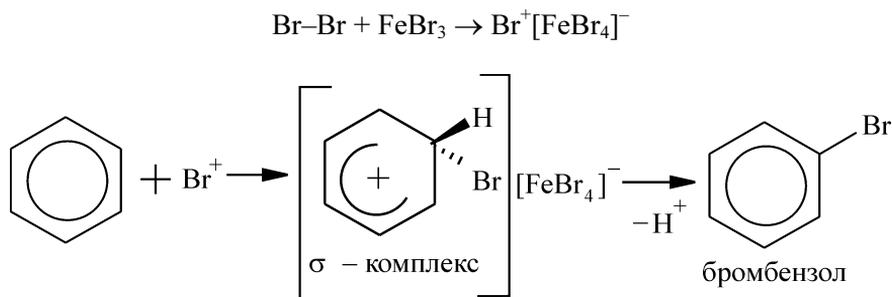
На образование ковалентной химической связи $C \xrightarrow{\text{аром}} E^+$ необходимо затратить два электрона, поскольку в атакующей частице E^+ нет свободных электронов, электроны расходуются из 6-

электронной π -молекулярной орбитали, тем самым ароматичность нарушается – АО атома углерода, связанного с E^+ , характеризуется sp^3 -гибридизацией;

3) отщеплением протона от σ -комплекса и восстановление ароматичной структуры:



Так, например, реакция бромирования бензола проходит в несколько стадий:



В заключении следует отметить, что более подробно химические свойства органических соединений в данном учебнике не рассматриваются.

12.2. Полимеры. Методы получения, строение, свойства и применение

Полимеры – это общее название, данное широкому кругу веществ с относительной молекулярной массой $> 5\,000$ и «комплекс свойств которых остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев»¹. «Большие» молекулы полимеров называют макромолекулами.

Полимеры могут быть классифицированы различным образом.

¹ИЮПАК (1974).

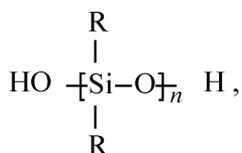
Природные и синтетические полимеры.

Природные полимеры – это полимеры натуральных материалов, например: белка пищи, целлюлоза, каучук и др.

Синтетические полимеры – это такие полимеры, которые синтезируют из низкомолекулярных веществ, например, полиэтилен, поливинилхлорид, лавсан и др.

Органические, элементарорганические и неорганические полимеры.

Органическими называют полимеры, основная цепь которых состоит в основном из атомов углерода. *Элементарорганические* полимеры – это такие полимеры, в которых основная цепь состоит из элементов, не являющихся углеродом, – тогда как в обрамлении находятся органические заместители, например, полиметиленилсилоксаны:



где R – CH₃.

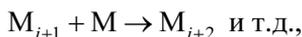
Основная цепь *неорганических* полимеров не содержит атомов углерода, например, силикаты.

Термопластичные и термореактивные полимеры, пластики, эластомеры, волокна и жидкие смолы будут рассмотрены ниже.

Методы получения полимеров

Полимеризация - процесс, позволяющий получить полимеры из низкомолекулярных соединений. В зависимости от характера роста макромолекулы полимеризация может быть: *цепная, ступенчатая, ступенчато-цепная.*

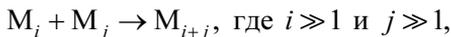
Цепную полимеризацию в общем виде можно представить схемой:



где M – молекула *мономера* (исходное низкомолекулярное соединение); M_i, M_{i+1}, M_{i+2} – растущие полимерные цепи.

Взаимодействие происходит только между мономерами и растущей цепью, мономер присутствует в реакционной смеси до завершения процесса полимеризации.

В случае *ступенчатой полимеризации* схема иная:



т.е. имеет место взаимодействие *олигомеров* M_i и M_j между собой.

Олигомер имеет молекулярную массу меньше 5 000 у.е., физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекулы.

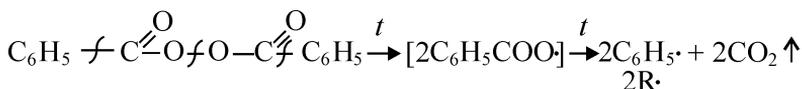
Известна также смешанная *ступенчато-цепная полимеризация*.

Цепная полимеризация включает в себя три основные стадии:

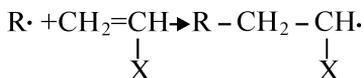
- инициирование;
- рост цепи;
- обрыв цепи.

Цепная полимеризация может протекать по свободно радикальному, ионному или координационному механизму.

Свободно-радикальная полимеризация. Источником свободных радикалов могут быть инициаторы. Инициаторы – это обычно термически неустойчивые соединения, распадающиеся с образованием свободных радикалов (частиц с неспаренным электроном). Свободные радикалы отличаются высокой активностью. Например, в качестве инициатора может быть пероксид бензоила:



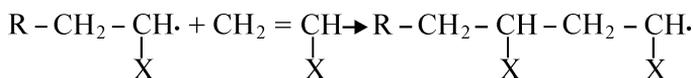
Свободный радикал атакует двойную связь в молекуле мономера, что приводит к следующим химическим изменениям (к образованию нового радикала):



где X – алкил, арил, Cl, CN и т.д.

Это *стадия инициирования*.

Следующая стадия – *рост цепи*: образовавшийся радикал способен к атаке следующей молекулы мономера и т.д.:

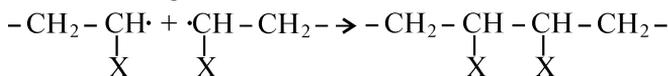


Возможны различные случаи присоединения молекул мономера: присоединение по типу «голова к хвосту», «хвост к хвосту», «голова к голове», «хвост к голове»:

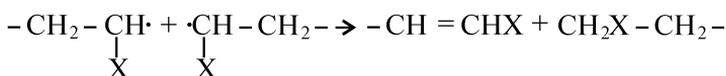


Обрыв цепи может происходить в результате реакций рекомбинации, диспропорционирования и др.:

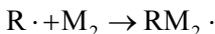
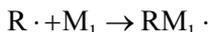
рекомбинация радикалов –



диспропорционирование –

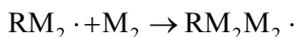
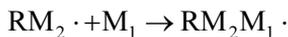
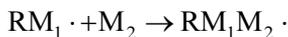
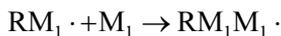


Радикальная сополимеризация. Пусть смесь двух мономеров M_1 (например, стирол) и M_2 (например, дивинил) полимеризуется под действием радикального инициатора. Радикалы, образующиеся при распаде инициатора, способны присоединяться к M_1 или M_2 :

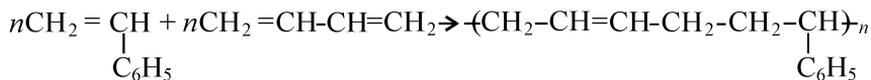


За иницированием следует реакция роста. В рассматриваемом случае цепь с концевым звеном M_1 может присоединить далее либо M_1 , либо M_2 . Одновременно другая цепь с концевым звеном M_2 так-

же может присоединить к себе второе звено либо звено M_1 , следовательно, необходимо рассматривать такую схему реакций роста:



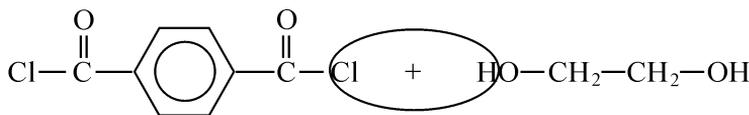
Итоговая упрощенная схема получения бутадиен-стирольного каучука (сополимеризация бутадиена со стиролом) следующая:



Ступенчатая полимеризация. Ступенчатая полимеризация может происходить с выделением низкомолекулярного соединения (по типу поликонденсации) и без выделения низкомолекулярного соединения. Для этого типа полимеризации характерным является то, что уже на начальных стадиях процесса мономеры реагируют между собой с образованием олигомеров, которые в дальнейшем реагируют между собой за счет остаточных функциональных групп, давая полимер.

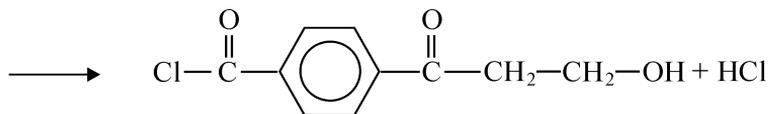
Рассмотрим первый случай ступенчатой полимеризации на некоторых примерах.

Получение сложного полиэфира (лавсан)



хлорангидрид терефталевой
кислоты

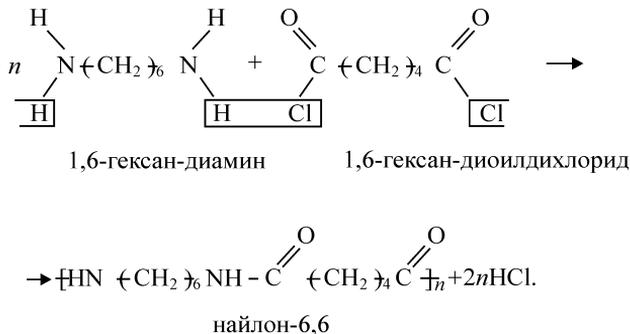
этиленгликоль



димер

Лавсан широко используется в производстве волокон.

Существует много разновидностей нейлона. Все они являются полиамидами. Некоторые из них образуются конденсацией диаминов с хлоропроизводными дикарбоновых кислот. Например, нейлон-6,6 образуется при нагревании гексан-1,6-диоилдихлорида (дихлорангирида адипиновой кислоты) с гексан-1,6-диамином:

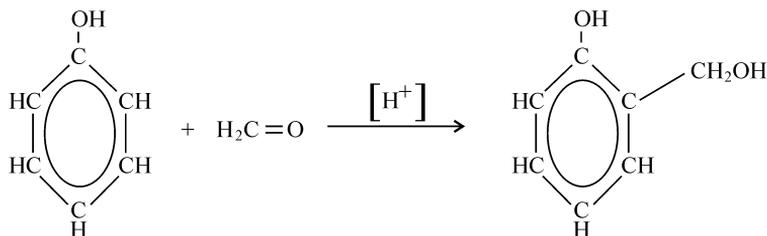


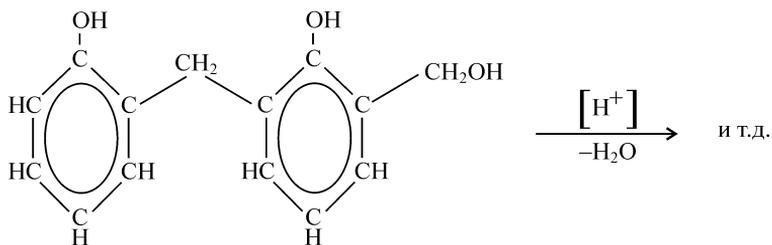
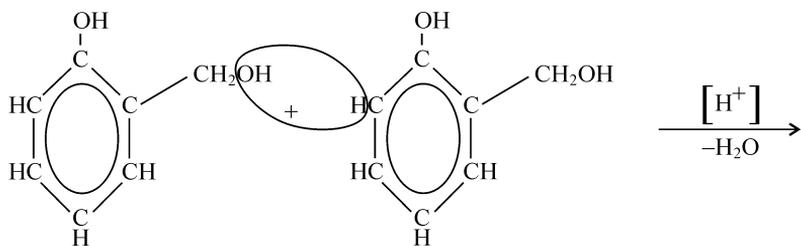
Каждый мономер содержит по две функциональные группы. Процесс сопровождается выделением низкомолекулярного соединения – HCl. Состав элементарного звена молекулы полимера не соответствует составу молекулы исходных мономеров. Нейлон-6,6 используется либо как волокно, либо как пластик (щетки, изготовление шестерен и деталей в механизмах и др.).

Фенолформальдегидные смолы получают реакцией поликонденсации фенола C₆H₅OH и формальдегида CH₂O. В зависимости от соотношения компонентов и условий процесса поликонденсации образуются новолачные или резольные смолы.

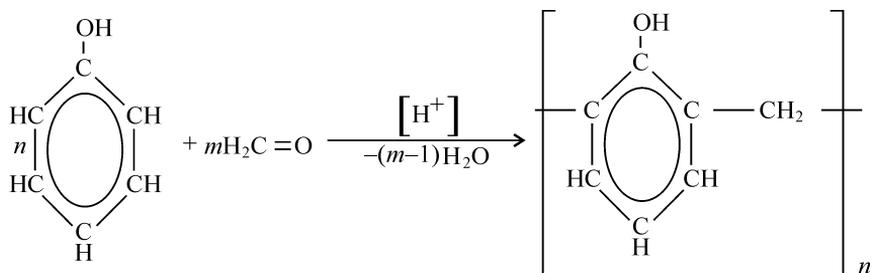
Новолачные смолы образуются при небольшом избытке фенола с катализатором – соляной кислотой при нагревании. Сначала получается преимущественно о-оксибензиловый спирт, а затем в результате его поликонденсации – новолачная смола:

1. Новолачные ФФС (получают при молярном соотношении фенол: формальдегид = 6:5 или 7:6 в присутствии кислоты)





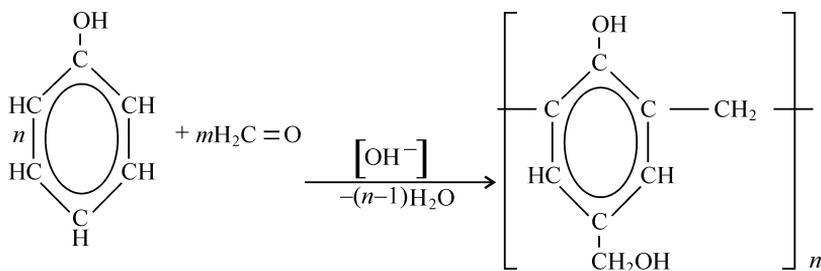
В ИТОГЕ:



$n > m$

Новолак

2. Резольные смолы получают при избытке формальдегида в присутствии щелочи:



$m > n$

Резол

Строение и свойства полимеров

Два полимерных образца могут иметь одно и то же химическое строение и почти одинаковое молекулярно-массовое распределение, но обладать разными свойствами. Причина этого в меж- и внутримолекулярных взаимодействиях полимерных цепей.

Полимеры, основная цепь которых состоит из атомов одного элемента, называются гомоцепными полимерами. Например, полиэтилен. Полимер, основная цепь которых состоит из атомов разных типов (элементов), называются гетероцепными полимерами. Например, полиэтиленадипат.

Если А и В представляют собой два мономера, структура гомополимеров и гетерополимеров, полученных на основе этих мономеров представлена на *рис. 12.8*:

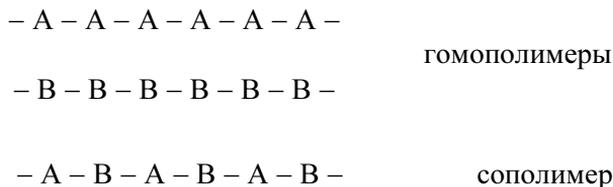


Рис. 12.8. Схематическое изображение двух гомополимеров и сополимера

Ниже представлены различные структуры сополимеров:



a – сополимер нерегулярной структуры
(разные звенья в одной цепи неупорядочены)



б – сополимер регулярной структуры
(упорядоченное расположение различных звеньев в цепи)



блок-сополимер

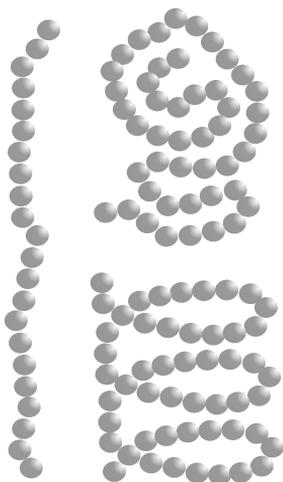
v – сополимер блочной структуры
(большие группы одинаковых звеньев содержатся в одной цепи)



привитой сополимер

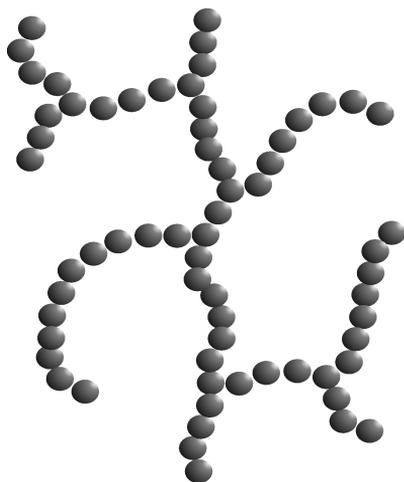
z – привитой сополимер – корневидной (дендроидной) структуры
(цепи одного полимера присоединены к цепи другого)

Линейные, разветвленные и пространственные полимеры



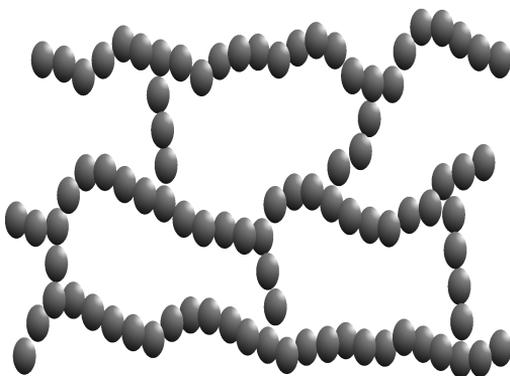
Линейная структура.

Полимеры линейной структуры являются растворимыми и плавкими



Разветвленная структура.

Полимеры разветвленной структуры являются растворимыми и плавкими



Пространственная структура.

Полимеры пространственной структуры (сшитые, сетчатые) являются нерастворимыми и неплавкими

Конформации¹, которые принимают макромолекулы, зависят от того, какой это полимер – гибко- или жесткоцепной. В гибкоцепном полимере вращение звеньев друг относительно друга свободно. К гибкоцепным относятся полимеры, состоящие из неполярных звеньев или звеньев с очень низкой полярностью. В жесткоцепных полимерах вращение звеньев цепи затруднено из-за стерических факторов (например, наличие объемных боковых групп) или из-за значительных сил притяжения (дипольные или водородные связи) между соседними цепями.

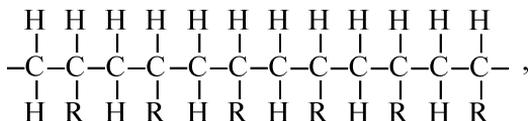
В твердом состоянии молекулы полимера принимают конформации взаимопроникающих статистических клубков (в аморфных полимерах), упорядоченных цепей (в кристаллических полимерах) и спиральных цепей (в биополимерах).

Стереорегулярные полимеры

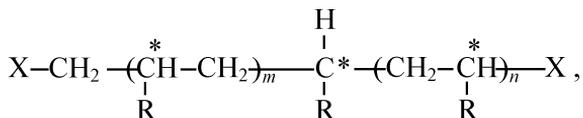
В стереорегулярных полимерах каждый из мономерных сегментов находится в регулярной конфигурации, что приводит к упорядоченности всей полимерной цепи.

Если структурная формула полимера:

¹Конформация связана с вращением звеньев цепи вокруг отдельных связей.



то в такой полимерной цепи каждый второй атом углерода может рассматриваться как асимметрический, т.е. это означает, что такой атом (C*) имеет четыре различных заместителя – H, R и два сегмента полимерной цепи, состоящих из m и n мономерных звеньев:



где x – концевые группы.

Каждый C* является активным центром оптической изомерии. Порядок расположения заместителей относительно асимметрического атома углерода определяет три типа изомерной структуры в полимерной молекуле (рис. 12.9).

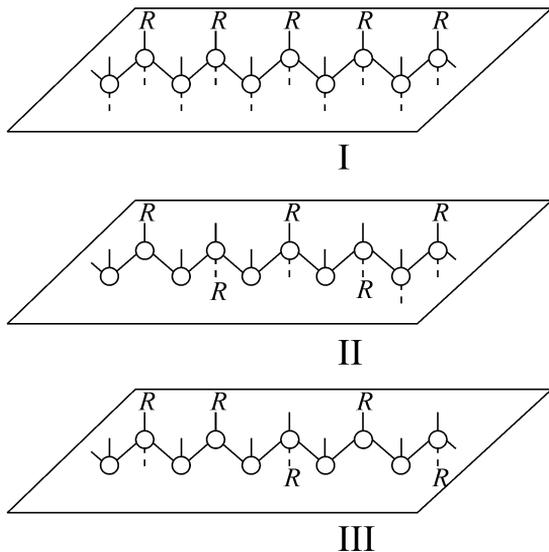


Рис. 12.9. Плоскостная структура полимерных молекул с изотактической (I), синдиотактической (II) и гетеротактической (III) конфигурациями (для простоты атомы водорода на рисунке не изображены)

В структуре **I** все R-группы расположены по одну сторону от плоскости углерод – углеродной цепи. В структуре **II** R-группы чередуются, а в структуре **III** их расположение произвольно. Полимеры со структурой **I** называют изотактическими, со структурой **II** – синдиотактическими и со структурой **III** – атактическими или гетеротактическими.

Все эти три полимера обладают идентичной химической структурой, но имеют совершенно различные свойства из-за различий в их конфигурации. Например, атактические полимеры имеют низкую температуру плавления и хорошо растворимы, а изо- и синдиотактические – высокую температуру плавления и низкую растворимость.

Регулярность структуры – это то, что необходимо для волокнообразующего полимера. Макроцепи в таком полимере должны быть плотно упакованы и удерживаться вместе посредством межцепных когезионных¹ сил, которые и оказывают значительное сопротивление при растяжении полимера, препятствуя макроцепям перемещаться друг относительно друга. Отличительной особенностью волокон является то, что их длина в сотни раз превосходит их диаметр.

Промышленные волокна используются в качестве армирующих материалов в композиционных структурах, называемых волокнистами, которые применяются в конструкционных материалах зданий. К этому классу волокон относятся, например, волокна ароматических полиамидов и полиэфиrow.

Реакции отверждения

Реакции отверждения являются одним из видов реакций сшивания, которые протекают в некоторых полимерах. Молекулы несшитых линейных полимеров часто содержат или реакционно-способные функциональные группы, или двойные связи. Такие жидкие полимеры, имеющие реакционно-способные функциональные группы или двойные связи, называют форполимерами. Когда форполимеры взаимодействуют с низко- или высокомолекулярными соединениями, содержащими определенные функциональные группы, способные реагировать с функциональными группами форполимеров, происходит «отверждение», приводящее к образованию сшитой твердой полимерной массы. Низко- или высокомолекулярное соединение, взаимодействующее с форполимером, называется «отвердителем» или «отверждающим агентом». Будет ли происходить

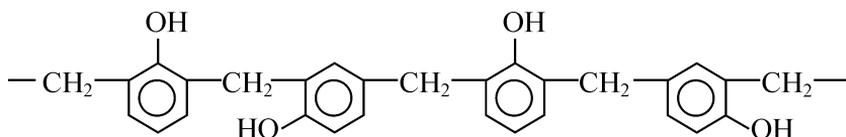
¹Когезия от латинского «связанный», «сцепленный».

сшивание зависит от того, какова функциональность форполимера и отвердителя. Для осуществления сшивания необходимо, чтобы функциональность отвердителя была как минимум равна двум, и чтобы форполимер, или отверждающий агент (или и тот и другой) содержали некоторое количество трифункциональных молекул. Трифункциональные молекулы обеспечивают образование сетки. Степень сшивания определяется соотношением би- и трифункциональных молекул в системе.

Ниже приводятся некоторые примеры.

Сшивание фенол-формальдегидных смол (типа новолака) гексаметилентетрамином (уротропин).

Структура форполимера:



Структура отвердителя:

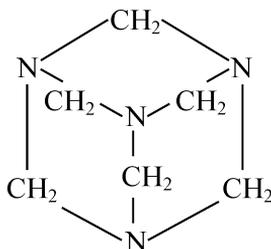
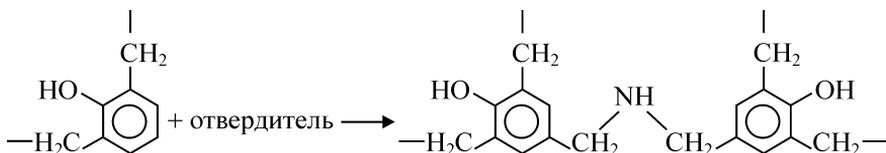


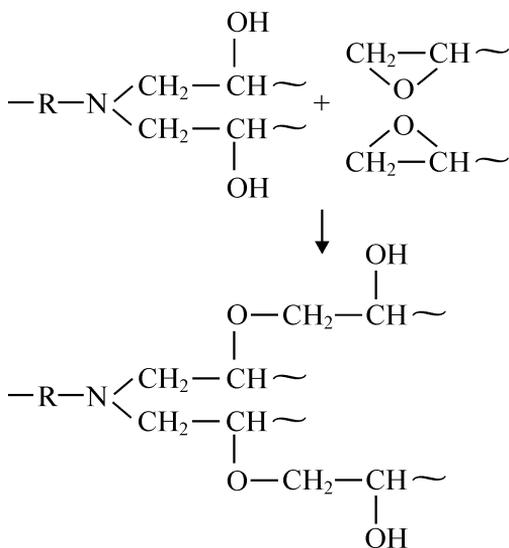
Схема реакции отверждения:



Сшивание диэпоксидной смолы диаминами.

Структура форполимера:





По свойствам, важным для процессов формирования изделий и их последующего применения, полимеры разделяют на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные полимеры при нагревании до определенной температуры переходят в вязкие жидкости без химических превращений. При охлаждении термопластичные полимеры возвращаются в исходное состояние, сохраняя первоначальные свойства, причем такие изменения могут повторяться неоднократно.

Термореактивные полимеры при нагревании не переходят в вязкотекучее состояние. При достижении определенной температуры они подвергаются деструкции¹.

При низких температурах полимер, не обладающий дальним порядком², находится в стеклообразном состоянии.

Полимер, обладающий дальним порядком, называется кристаллическим. Термин «кристаллический полимер» используют для обозначения полимера, обладающего 100 – процентной кристалличностью, хотя на практике этого достичь не удастся, за исключением полимерных монокристаллов.

¹Обычно термин деструкция употребляется для обозначения уменьшения молекулярной массы.

²Т.е. регулярной повторяемостью в любом направлении трехмерного пространства.

Большинство полимеров, используемых на практике, не является чисто кристаллическими или аморфными, а содержит как кристаллические, так и аморфные области.

Температурная зависимость свойств, в частности, деформации линейных аморфных полимеров, при воздействии внешних небольших сил принципиально отличается от зависимости для аморфных низкомолекулярных тел.

Аморфные полимеры с линейной структурой могут находиться в зависимости от температуры в трех состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем (рис. 12.10). Каждое из этих состояний характеризуется определенными механическими свойствами. В стеклообразном состоянии полимер является упруго-твердым телом, и его деформируемость при действии механических сил невелика, особенно при температурах, не близких к температуре стеклования. С понижением температуры возрастает хрупкость. При нагревании полимер переходит в высокоэластическое состояние. Температура, при которой полимер переходит из высокоэластического состояния в стеклообразное и обратно, называется температурой стеклования¹. Важнейшее свойство полимера в высокоэластическом состоянии – высокая эластичность. Высокая эластичность – это способность материала сильно деформироваться при действии сравнительно небольших внешних сил, сохраняя обратимость деформации, что обусловлено гибкостью макромолекул. Выше температуры текучести (T_T)² деформируемость еще больше возрастает, и после прекращения действия силы материал не полностью восстанавливает свои размеры и форму, а остается некоторая остаточная (пластическая) деформация, т.е. материал приобретает пластичность.

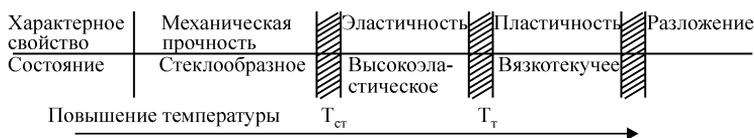


Рис. 12.10. Изменение состояния аморфных линейных полимеров при изменении температуры, $T_{ст}$ – температура стеклования, T_T – температура текучести

¹Температурные точки переходов не являются строгими константами, так как такие переходы целиком связаны как с релаксационными процессами (см. ниже), так и с тем, что обычные полимеры являются смесью веществ с различными молекулярными массами.

²Температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее называется температурой текучести (T_T).

Для определения температурных границ существования этих состояний изучают зависимость деформации полимера от температуры, на основании которой строят термомеханическую кривую Каргина (рис. 12.11). Если температурный интервал $T_{ст} - T_r$ достаточно широк и захватывает обычные температуры, то такие полимеры называют эластомерами или эластичными, или каучуками (рис. 12.11, а). Полимеры с узким интервалом температур $T_{ст} - T_r$, смещенным в область повышенных температур, называют пластиками или пластичными (рис. 12.11, б).

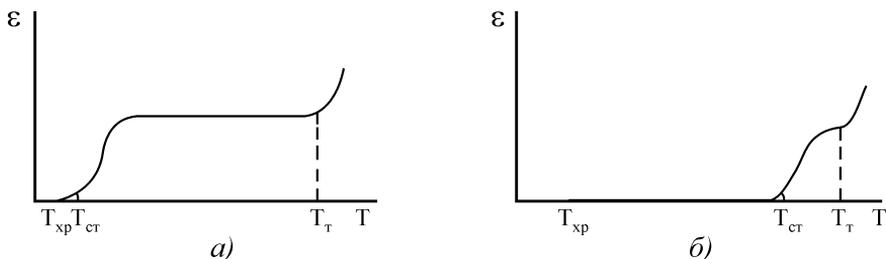


Рис. 12.11. Вид термомеханических кривых: для эластомера (а) и пластика (б); ϵ – относительная деформация, T – температура, T_{xp} – температура хрупкости

Деформация полимера под действием внешней силы не сопровождается мгновенной перестройкой внутренней структуры до состояния равновесия, отвечающего новым условиям. Для этого требуется некоторый промежуток времени. Такой процесс перехода из напряженного состояния в новое состояние равновесия называют *релаксацией*.

Для количественной характеристики скорости релаксационных процессов пользуются величиной *времени релаксации* τ . Для различных полимеров при различных температурах время релаксации может изменяться от очень малых значений, порядка 10^{-8} с. до десятков лет.

На практике полимеры, изделия из которых находят широкое применение, подвергаются воздействию механических напряжений, солнечного света, атмосферного кислорода, влаги и т. д. Все эти факторы способствуют деструкции полимеров. Так, например, появление желтизны и хрупкости связано с действием ультрафиолетового света (фотодеструкция). Фотостабилизаторы предохраняют полимеры от разрушающего действия света, их роль заключается в поглощении энергии УФ-облучения.

При деструкции некоторых полимеров возможно выделение различных веществ, например HCl. Типичным примером такого процесса является термическая деструкция поливинилхлорида, протекающая при 200 °С. Поэтому промышленный поливинилхлорид содержит определенные добавки – «стабилизаторы», которые вступают в реакцию с HCl.

Для того, чтобы защитить полимеры от окислительной деструкции, в них вводят специальные химические соединения (например, производные фенола), которые называются антиоксидантами.

Пластмассы – это сложные композиции на основе полимеров, которые включают наполнители, пластификаторы, красители, стабилизаторы.

Наполнители повышают твердость и прочность на разрыв, устойчивость к истиранию, удешевляют изделия из пластмасс. В виде наполнителей широко применяют бумагу, ткани, древесный шпон, оксиды металлов и др.

Пластификаторы – вещества, увеличивающие пластичность смеси и тем самым облегчающие формование из нее изделий. Добавление пластификаторов, даже малых количеств, значительно снижает его $T_{ст}$. Это происходит благодаря уменьшению действия когезионных сил притяжения между полимерными цепями при проникновении молекул пластификатора.

Отдельные представители

Полиэтилен $-(CH_2 - CH_2 -)_n$ один из наиболее распространенных и дешевых полимеров.

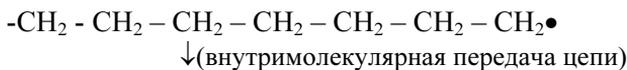
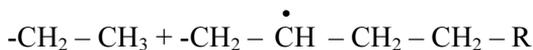
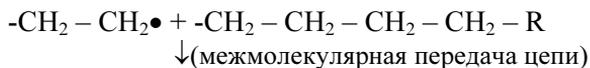
Полиэтилен производят в виде двух модификаций: низкой и высокой плотности. Полиэтилен низкой плотности состоит из разветвленных макромолекул в то время как полимер высокой плотности в основном содержит линейные цепи.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) получают полимеризацией этилена при высоком давлении, используя в качестве инициаторов пероксиды, гидропероксиды, азосоединения. Реакцию проводят при давлении 1500 атм. и температуре 180–250 °С. Этилен полимеризуют в массе или в растворе. В последнем случае реакцию проводят в бензоле, хлорбензоле или в других растворителях.

Полиэтилен низкой плотности плавится при 110–125 °С и имеет степень кристалличности (кристалличность полимера выражает до-

лю кристаллической части образца¹⁾ около 40 %. Плотность ПЭНП составляет 0,91–0,92 г/см³. При комнатной температуре ПЭНП нерастворим в большинстве обычно используемых растворителей, однако при повышенных температурах он растворим в ряде растворителей (четырёххлористый углерод, толуол, ксилитен, декалин и трихлорэтилен).

ПЭНП состоит из разветвленных макромолекул. Разветвления возникают в ходе полимеризации за счет внутри- или межмолекулярной реакции передачи цепи согласно следующим схемам:



Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) получают в основном двумя способами. Первый способ – координационная полимеризация мономера на комплексном катализаторе (триэтилалюминий на четыреххлористом титане). По второму способу полимеризацию проводят на металлооксидных катализаторах, например, оксидах хрома или молибдена, нанесенных на алюминий-силикатные подложки. И в первом, и во втором случае полимеризацию проводят при относительно низких давлениях.

Полиэтилен высокой плотности имеет кристалличность порядка 90 %, плотность 0,965 г/см³. ПЭВП плавится в интервале 144–150 °С, является более жестким, чем ПЭНП, имеет большую прочность на разрыв. ПЭВП более химически стойкий и имеет меньшую газопроницаемость по сравнению с ПЭНП.

¹⁾ Степень кристалличности (объемная) рассчитывается по формуле:

$$x_0 = \frac{d - d_{\text{ам}}}{d_{\text{к}} - d_{\text{ам}}},$$

где x_0 – объемная степень кристалличности, d , $d_{\text{ам}}$, $d_{\text{кр}}$ – плотности образца, аморфных и кристаллических компонентов соответственно.

Пленка из ПЭНП сочетает низкую плотность с высоким сопротивлением к разрыву, гибкостью¹ и стойкостью к химическим реагентам.

Полистирол. $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$.

В настоящее время получение полистирола является одним из наиболее масштабных химических производств.

Стирол может полимеризоваться по радикальному, координационному, катионному или анионному механизму. В промышленности проводят полимеризацию по свободно-радикальному механизму суспензионным (периодический процесс) или блочным (непрерывный процесс) методом.

Промышленный полистирол в большинстве случаев имеет атактическую конфигурацию, что обуславливает его аморфность. Полистирол обычно состоит из линейных макромолекул и химически инертен. Кислоты, щелочи, окислители или восстановители не оказывают заметного действия на полистирол. Полистирол растворим во многих органических растворителях. Изделия из полистирола искажают свою форму после деформации при температуре выше 85 °С. При эксплуатации вне помещений происходит пожелтение и растрескивание полистирола. Введение сополимеров увеличивает тепло- и ударостойкость полимера. Соплимер стирола с акрилонитрилом – прозрачный пластик с отличной ударной прочностью. Акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер – пластик, обладающий хорошей прочностью и жесткостью.

Полихлорвинил. $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$.

Макромолекулы ПВХ не имеют полностью регулярной структуры. ПВХ характеризуется низкой степенью кристалличности, макромолекулы - линейные или слабоветвленные. ПВХ нерастворим в собственном мономере, спиртах, воде и углеводородах, кислоты и щелочи практически не действуют на полимер при температурах до 20 °С. ПВХ растворяется в кетонах, хлорированных углеводородах, в смеси ацетона с сероуглеродом.

ПВХ используют для изоляции труб и трубопроводов, получения сложных пластиков и волокна. ПВХ имеет невысокую термическую стойкость, при температурах выше 200 °С разлагается с выделением HCl. При этом образуются сопряженные двойные связи в основной цепи, в результате чего полимер окрашивается. В зависимости от концентрации сопряженных связей ПВХ приобретает сна-

¹Гибкость не связана с добавлением пластификатора.

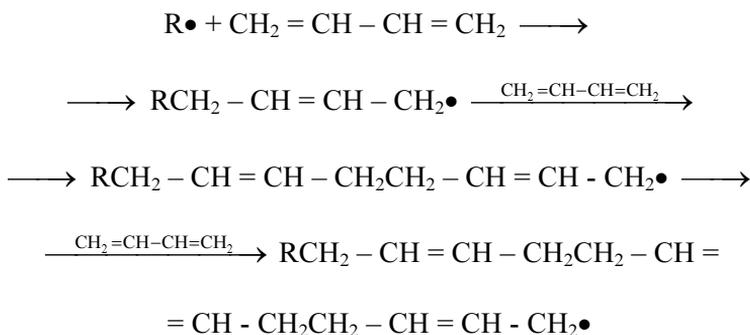
чала желтую, затем оранжевую, коричневую или черную окраску. Причем, по мере выделения HCl скорость деструкции возрастает. Чтобы не допускать подобных процессов, промышленный поливинилхлорид содержит добавки, называемые «стабилизаторами», которые вступают в реакцию с HCl. В качестве стабилизаторов применяют октоат цинка, карбонат натрия, соли кальция, бария, свинца, многие амины, некоторые оловоорганические соединения, а также некоторые эпоксицированные растительные масла.

Полибутадиен. $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$

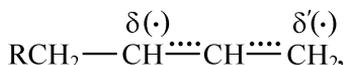
Полибутадиен получают полимеризацией бутадиена – 1,3. Полимеризация обычно происходит по свободно-радикальному или анионному механизму. В присутствии щелочных металлов осуществляется анион-радикальный механизм.

Обычно полимеризация происходит как 1,4 – присоединение, но с примесью 1,2 – полимера по свободно-радикальному механизму (в присутствии инициатора, легко образующего свободный радикал R•).

Активный свободный радикал присоединяется к молекуле алкадиена – 1,3 и образует новый сопряженный свободный радикал аллильного типа, который относительно стабилен, но способен присоединяться к другой молекуле алкадиена – 1,3. Так возникает цепь полимеризации:

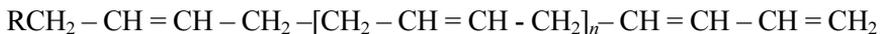


В образующемся на промежуточной стадии свободном радикале происходит делокализация неспаренного электрона:



где $\delta + \delta' = 1$.

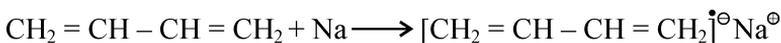
Образующаяся полимерная цепь может быть представлена следующим образом:



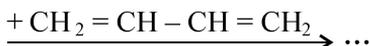
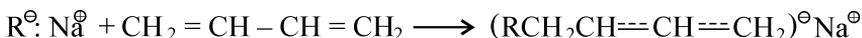
В общем случае концевые группы могут быть разными.

Свободные радикалы в реакционной среде генерируют разложением пероксидов, они могут исчезать в результате димеризации или диспропорционирования.

В присутствии металлического натрия осуществляется полимеризация по анион-радикальному механизму. Анион-радикал бутадиена образуется при взаимодействии натрия с молекулой бутадиена, при этом атом натрия является донором электрона:

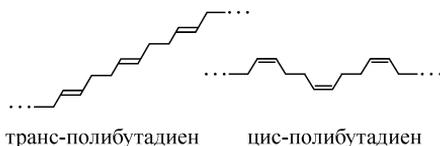


Обозначая $[\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2]^\ominus \text{Na}^\oplus \equiv \text{R}^\ominus : \text{Na}^\oplus$, можно представить последующий путь полимеризации совокупностью стадий:



Неспаренный электрон делокализован. Наибольшая электронная плотность на 1-ом и 4-ом атомах углерода. Анион-радикал присоединяется к другой молекуле бутадиена и вызывает полимеризацию по радикальному механизму. Образуются значительны количества 1,2 – полимера.

Макромолекулы полиалкадиенов могут иметь различное пространственное строение:



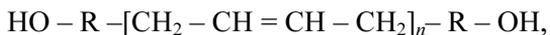
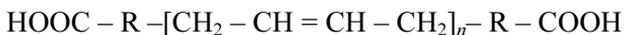
Здесь показаны цис- и транс- полибутадиены. В присутствии катализаторов Циглера–Натта¹ в основном образуются цис-полибутадиены.

В процессе полимеризации по свободно-радикальному механизму образуются полимеры с нерегулярной структурой.

¹Обычно это смесь различных алюминий и титанорганических соединений.

Цис-полибутадиен имеет высокую износостойкость. Сополимеры бутадиена со стиролом, а также сополимер бутадиена с акрилонитрилом (нитрильный каучук) являются важнейшими синтетическими каучуками. Оба эти сополимера получают эмульсионной радикальной полимеризацией. Нитрильные каучуки с содержанием акрилонитрильных звеньев более 25 % устойчивы к действию углеводородов и масел и используются для изготовления маслостойких прокладок, уплотнений.

Низкомолекулярные, жидкие полибутадиены со специфическими функциональными группами используют как адгезивы². К подобным полимерам можно отнести полибутадиены с концевыми карбоксильными или гидроксильными группами:



где n порядка 200.

Полиизопрен. $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$

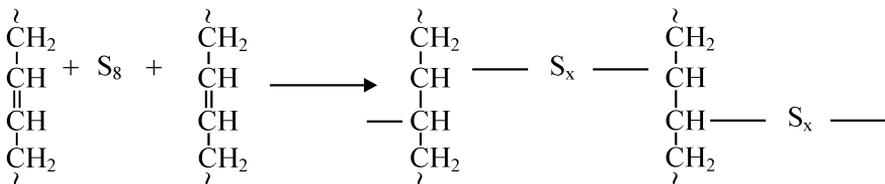
В промышленности синтетический полиизопрен получают полимеризацией изопрена (2 – метил – бутадиена – 1,3). Полимеризация изопрена приводит к полимеру, содержащему различные количества 1,4 – цис и 1,4 – транс, а также 1,2 – и 3,4 – структурных изомеров, доля которых зависит от типа используемого инициатора и растворителя. В строго контролируемых условиях возможно получение полиизопрена, содержащего до 96 % 1,4 – цис - изомера (используются алкиллитиевые катализаторы, тщательно осушенные алифатические углеводороды, не содержащие кислород). Таким образом можно получить синтетический полиизопреновый каучук, достаточно близкий по свойствам натуральному.

Вулканизация

В результате этого сложного химического и физико-химического процесса резко изменяются свойства каучука. Повышается его твердость, прочность, уменьшаются пластические и возрастают высокоэластические деформации, увеличивается модуль упругости.

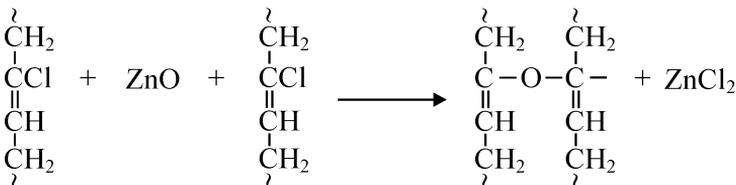
²Группа высокомолекулярных соединений – связующих, обладающих хорошей сцепляющей способностью к подложке (металл, бетон и др.) и сообщающих эту способность композиции, в которую они введены.

При вулканизации протекают различные реакции. Например, сера и ее производные реагируют с молекулами каучука следующим образом:

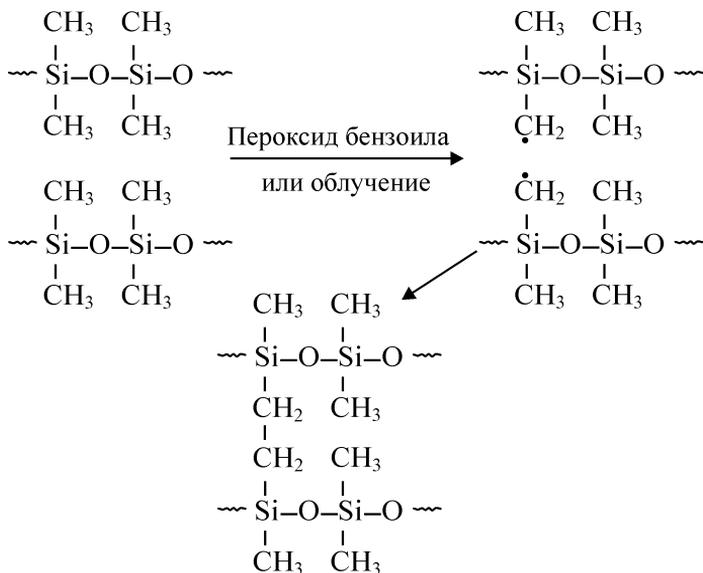


Существует тип вулканизации с участием тиокислот, меркаптанов, меркаптокислот.

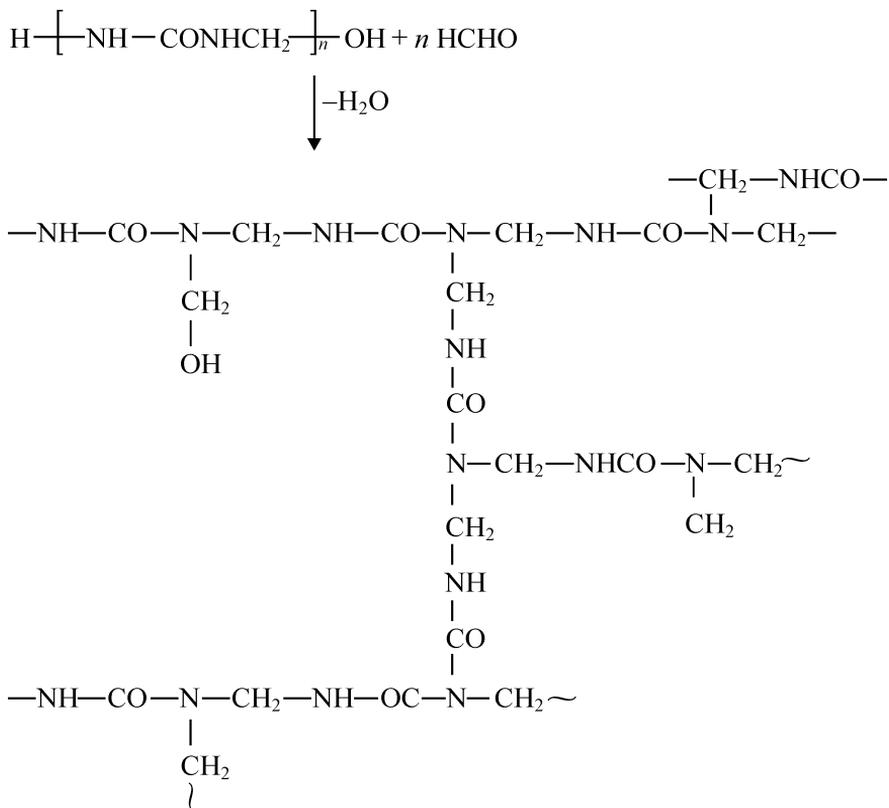
Сшивание каучуков может происходить и без участия серы. Так, полихлоропрен может быть шит оксидом цинка:



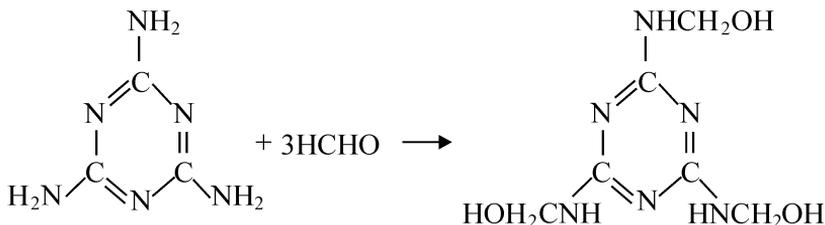
Полиорганосилоксановые каучуки вступают в реакцию вулканизации по свободно-радикальному механизму с использованием пероксида бензоила или облучения:

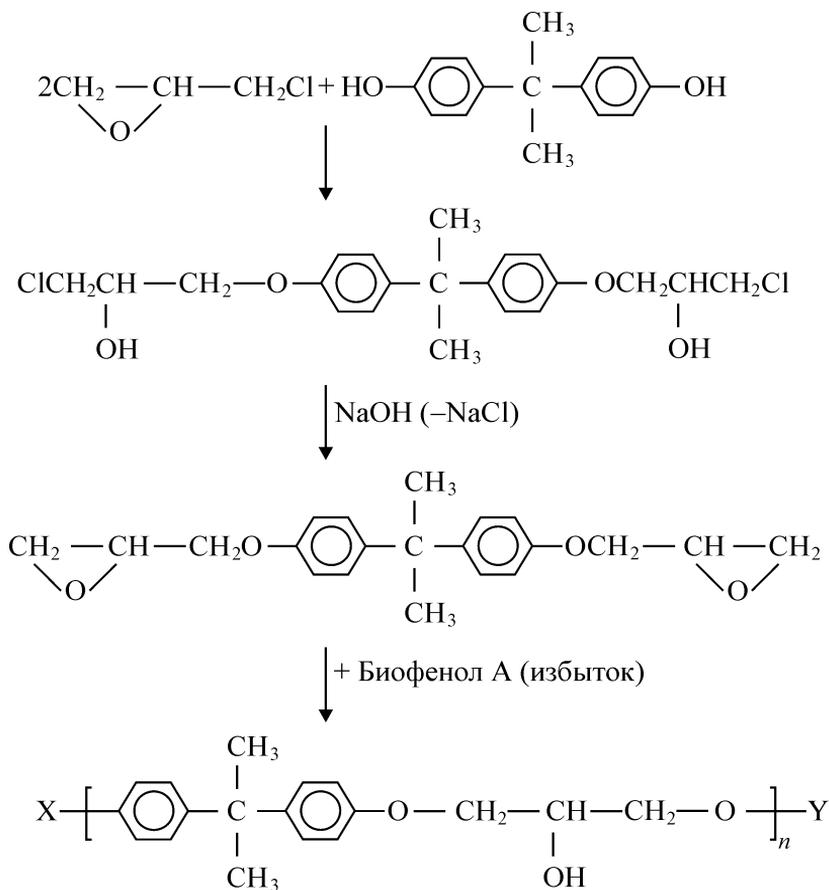


Структура конечного продукта, как и при конденсации фенол-формальдегидных смол, зависит от соотношения мочевины и формальдегида в исходной смеси. Так при нагреве линейного полимера в присутствии избытка формальдегида образуется трехмерный полимер:

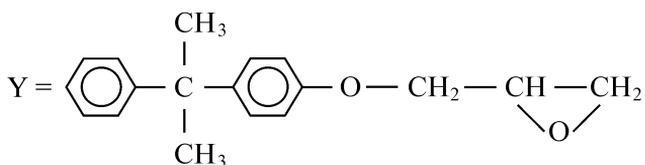


Меланин и формальдегид также могут реагировать, образуя метилольные производные меламина:





где X = $\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} -$,



Вместо бисфенола А могут использоваться и гликоли, глицерин, резорцин и их производные.

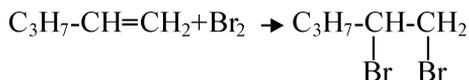
Полученные эпоксидные смолы представляют собой высоковязкие жидкости или твердые тела с высокими температурами плавления. Эпоксидные смолы могут далее отверждаться добавками аминов, полисульфидов, полиамидов. Эпоксидные смолы находят весьма широкое и разнообразное применение благодаря своей химической устойчивости и хорошей адгезии. Эпоксидные смолы являются конструкционными клеями. После полного отверждения эпоксидные смолы – это прочные материалы, что позволяет их использовать для покрытия полов в промышленных зданиях, герметизирующих композиций.

Примеры решения задач

Задача 1. Какая масса брома необходима для реакции с 0,7 г. 1-пентена, к которому приливают раствор брома в тетрахлориде углерода?

Решение:

Характерная для алкенов реакция присоединения брома к пентену протекает по уравнению:



$$M(\text{C}_5\text{H}_{10}) = 70 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Br}_2) = 160 \text{ г/моль}$$

$n(\text{C}_5\text{H}_{10})$ – число моль пентена

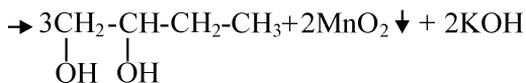
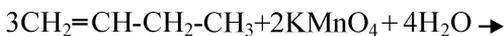
$$n(\text{C}_5\text{H}_{10}) = \frac{m(\text{C}_5\text{H}_{10})}{M(\text{C}_5\text{H}_{10})} = \frac{0,7 \text{ г}}{70 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль.}$$

В соответствии с уравнением в реакцию должно вступить 0,01 моль Br_2 , тогда масса брома $m(\text{Br}_2) = n(\text{Br}_2) \cdot M(\text{Br}_2) = 0,01 \text{ моль} \cdot 160 \text{ г/моль} = 1,6 \text{ г}$.

Задача 2. Рассчитайте массу KMnO_4 , необходимую для окисления 7,0 г 1-бутена до 1,2-бутандиола.

Решение:

Запишем уравнение реакции окисления:



$$M(\text{C}_4\text{H}_8) = 56 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ г/моль}$$

Число моль C_4H_8

$$n(\text{C}_4\text{H}_8) = \frac{m(\text{C}_4\text{H}_8)}{M(\text{C}_4\text{H}_8)} = \frac{7,0 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 0,125 \text{ моль.}$$

В соответствии с уравнением реакции:

3 моль C_4H_8

реагирует с 2 моль KMnO_4

0,125 моль C_4H_8

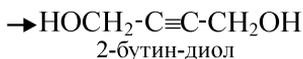
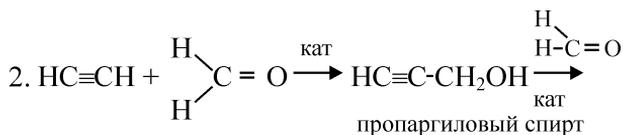
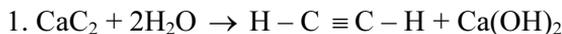
реагирует с x моль KMnO_4

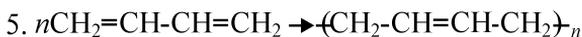
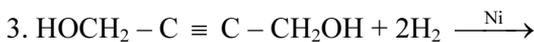
$$X = \frac{0,125 \cdot 2}{3} = 0,083 \text{ моль } \text{KMnO}_4.$$

$$m(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) \cdot n(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ г/моль} \cdot 0,083 \text{ моль} = 13,1 \text{ г.}$$

Задача 3. С помощью каких реакций из карбида кальция можно получить полибутадиен?

Решение:





Вопросы для самоподготовки

1. Напишите формулы соединений по названиям: 2,2,3 – триметилпентан; 2,3 – диметилпентан, 2,4 – диметилгексан.

2. Изложите основные положения теории химического строения, созданной А.М. Бутлеровым.

3. Какие реакции характерны для предельных углеводородов. Приведите примеры.

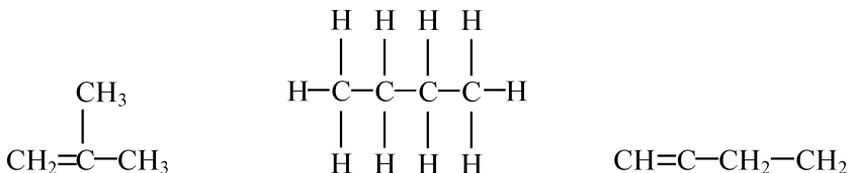
4. Какие углеводороды называются непредельными. Приведите примеры.

5. Каким образом можно получить хлористый этил $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, исходя из ацетилена? Напишите уравнение реакции.

6. Напишите реакцию взаимодействия пропена с бромистым водородом, учитывая правило Марковникова.

7. Каким способом можно распознать октан и 1-октен, находящиеся в разных сосудах?

8. Назовите следующие соединения и определите в каком гибридном состоянии находятся атомы углерода в них:



9. Напишите реакцию взаимодействия этилена и пропилена с водой.

10. Составьте структурные формулы ароматических углеводородов с общей молекулярной формулой C_9H_{12} (их существует 7).

11. Какие свойства бензола указывают на сходство его с а) предельными и б) непредельными углеводородами? В чем проявляется различие в обоих случаях?

12. Какие экспериментальные данные подтверждают структурную формулу бензола.

13. В чем существенное отличие действия брома на бензол от действия его на этилен? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

14. В лаборатории из 78 г. бензола про реакции нитрования получено 105 г. нитробензола. Сколько процентов это составляет от теоретически возможного выхода? Написать соответствующее уравнение реакции.

15. Сколько граммов бензола вступило в реакцию с азотной кислотой, если при этом получилось 82 г. нитробензола? написать соответствующее уравнение реакции.

16. Одинаковыми ли свойствами обладает гидроксильная группа ОН, входящая в состав этилового спирта, глицерина, фенола? Сравните реакции этих соединений с металлами и щелочами.

17. Какие способы получения этилового спирта вы знаете? Ответ обоснуйте уравнениями реакций.

18. Какие вещества могут получаться в результате дегидратации первичного пропилового спирта?

19. В каких химических реакциях проявляется сходство и различие спиртов и фенолов? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

20. Напишите структурные формулы альдегидов, образующихся при окислении спиртов: а) пропилового, б) бутилового.

21. В результате восстановления оксида серебра уксусным альдегидом образовалось 2,7 г. серебра. Сколько грамм альдегида было окислено при этом?

22. Составьте уравнения реакций уксусной кислоты с натрием, гидратами оксидов кальция и железа (II), содой, этиловым спиртом. Назовите продукты.

23. Рассчитайте сколько уксусно-этилового эфира можно получить из 30 г. уксусной кислоты и 46 г. спирта, приняв выход эфира равным 85 % от теоретического.

24. Как, исходя из этилена, получить этиловый эфир уксусной кислоты? Напишите уравнения реакций.

25. Напишите схему реакции полимеризации пропилена. Где применяется полипропилен?

26. Напишите схему реакции сополимеризации бутадиена и стирола.

27. Напишите схему реакции получения фенолформальдегидной новолачной смолы. Принадлежит ли эта смола к терморезактивным или термопластичным смолам и почему?

28. Напишите схему реакции получения нейлона – 6,6 из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты.

29. Напишите схему полимеризации хлоропрена. Что Вы знаете о свойствах хлоропренового каучука?

30. Напишите схему реакции полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты. Какими свойствами обладает полиметилметакрилат и где он применяется?

31. Напишите схему реакции поликонденсации с участием диметилового эфира терефталевой кислоты и 1,2 – этандиола.

Литература к главе 12

1. *Агасян Э.П., Коротин А.А., Котенева И.В., Мясоедов Е.М.* Помощник в решении примеров и задач и в освоении курса «Химия в строительстве». Учебное пособие. Под ред. проф., докт. хим. наук В.И. Сидорова. М.: Издательство АСВ, 2008.

2. *Коротин А.А., Мясоедов Е.М., Бельцова Т.Г.* Задачник по химии с ответами и решениями ко многим вопросам и задачам: Учебное пособие. Под ред. проф., докт. хим. наук В.И. Сидорова. М.: Издательство АСВ, 2010.

3. *Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т.* Органическая химия: Учебник для ВУЗов. М.: «Иван Федоров», 2002.

4. *Сидоров В.И., Агасян Э.П., Никифорова Т.П.* и др. Химия в строительстве. Учебник для вузов. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.

5. *Сидоров В.И., Платонова Е.Е., Никифорова Т.П.* Общая химия: Учебник. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.

6. *Травень В.Ф.* Органическая химия: учебник для вузов: В 2 т.: Т.1. и Т.2. М.: ИКЦ «Академкнига», 2008.

7. Химическая энциклопедия. Научно-справочное издание по химии и химической технологии. Компьютерная программа – М.: РМГ «Мультимедия», 2004.

8. Brown W.H., Foote C.S., Iverson B.L., Anslyn E.V. Organic Chemistry. 6th ed. Brooks/Cole, 2012.

9. Jones M., Fleming S.A. Organic Chemistry. 4th Ed. W.W.Norton & Company, Inc., 2010.

Глава 13. Химические и физико-химические методы исследований состава и стойкости материалов

К химическим методам анализа относят качественный и количественный анализ. К физико-химическим методам анализа относят рентгеноструктурный, дифференциально-термический анализы, электронно-микроскопические исследования, УФ- и ИК-спектроскопию и др.

Обобщенная схема химического и физико-химического анализа представлена на *рис. 13.1*.

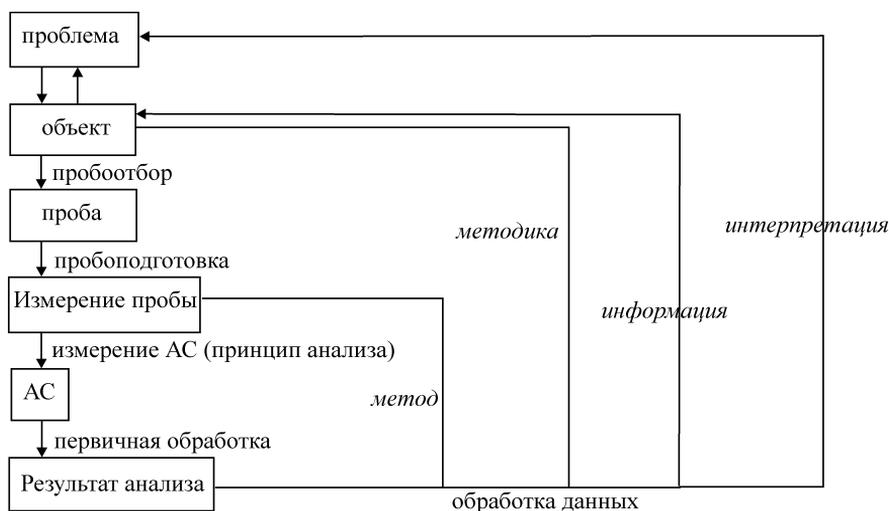
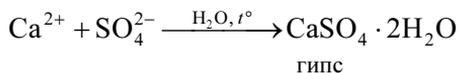


Рис. 13.1. Обобщенная схема химического и физико-химического анализа

13.1. Качественный химический анализ

Для открытия или обнаружения ионов или молекул вещества используют качественные аналитические реакции. Химическую реакцию, сопровождающуюся аналитическим признаком (или аналитическим сигналом), по которому можно судить о наличии определяемого вещества, называют *аналитической*.

Аналитический сигнал – это среднее результатов измерений физических величин на заключительной стадии анализа, функционально связанной с содержанием определяемого вещества. Например,



5. Характерное окрашивание пламени. Например, ионы K^+ окрашивают пламя в розово-фиолетовый цвет; ионы Ba^{2+} – в желто-зеленый; ионы Ca^{2+} – в кирпично-красный и т.д.

Предел обнаружения (ПО) – это наименьшее содержание определяемого вещества, при котором по данной методике можно обнаружить это содержание с определенной доверительной вероятностью P . Предел обнаружения обозначают $C_{\min, P}$, где C – концентрация (содержание) данного компонента и P – вероятность, с которой осуществляется обнаружение. Для уверенного обнаружения вероятность должна быть равна единице. Поэтому на практике пользуются пределом обнаружения при $P = 1$, т.е. $C_{\min, 1}$. Это наименьшее содержание обнаруживаемого вещества, при котором сигнал еще настолько интенсивен, что получают положительный результат.

Предельное разбавление – величина обратная пределу обнаружения.

Чувствительность – наименьшее количество вещества, которое можно обнаружить в 1 мл раствора.

Избирательность

По избирательности химические реакции можно разделить на три группы:

1. *Избирательные*, позволяющие выделить (определить) группы веществ из их сложной смеси. Реактивы, применяемые при проведении избирательных реакций, называются *групповые*.

2. *Селективные*, позволяющие выделить (определить) небольшое количество веществ (обычно 3–4) из их смеси.

3. *Специфические*, позволяющие выделить (определить) одно вещество из анализируемой смеси. Например, обнаружение ионов NH_4^+ в «газовой камере», обнаружение ионов Fe^{3+} с помощью $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и т.д.

Изменить избирательность можно путем изменения рН, количества добавляемых реагентов, условий реакций, а также маскированием, т.е. путем устранения влияния мешающих ионов с помощью любых реакций.

Аналитические классификации катионов по группам

В связи с применением различных групповых реагентов сформировались и различные аналитические классификации катионов по группам или различные химические методы качественного анализа катионов: сероводородный (сульфидный), аммиачно-фосфатный, кислотнo-основной, карбонатный, бифталатный, сульфидно-основной, тиоацетамидный. Наиболее распространенными являются первые три аналитические классификации катионов по группам (табл. 13.1, 13.2, 13.3), причем сероводородный метод анализа в последние десятилетия применяется все реже, т.к. он требует получения и применения токсичного сероводорода и довольно продолжителен.

Таблица 13.1

Сероводородная (сульфидная) классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	Нет
II	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буфере (pH \approx 9,2)
III	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+*}$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+**}$	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при pH = 7...9
IV	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+***}$ $\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+****}$	Раствор H_2S при pH = 0,5 (HCl)
V	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	Раствор HCl
<p>* Осаждаются в виде гидроксидов. ** Осаждаются в виде сульфидов. *** Сульфиды этих катионов не растворяются в растворе сульфида натрия Na_2S и в растворе полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$. **** Сульфиды этих катионов растворяются в растворе сульфида натрия Na_2S и в растворе полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$.</p>		

Таблица 13.2

Аммиачно-фосфатная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
1	2	3
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет
II	$\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+*}$ $\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Fe}^{3+**}$	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в водном аммиаке (25 %)

1	2	3
III	$Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}$	Раствор $(NH_4)_2HPO_4$; фосфаты растворимы в водном аммиаке***
IV	$Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{2+}, Sb^{3+}, As^{3+}, As^{5+}$	Раствор HNO_3
V	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	Раствор HCl
* Фосфаты этих катионов растворимы в уксусной кислоте CH_3COOH . ** Фосфаты этих катионов не растворимы в уксусной кислоте CH_3COOH . *** Иногда групповым реагентов считают водный раствор аммиака, осаждающий гидроксиды этих катионов, растворимые в избытке аммиака.		

Таблица 13.3

Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+	Нет
II	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	Раствор HCl
III	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$	Раствор H_2SO_4
IV	$Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}$	Раствор $NaOH$ в присутствии H_2O_2
V	$Mg^{2+}, Sb^{2+}, Sb^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}$	Раствор $NaOH$ в присутствии аммиака (25 %)
VI	$Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}$	Раствор аммиака (25 %)

Различают *систематический* и *дробный* методы качественного анализа. Первый проводится с применением определенной последовательности обнаружения индивидуальных ионов с выделением отдельных групп ионов. Дробный анализ проводится с применением реакций, при помощи которых можно в любой последовательности обнаружить ионы в отдельных порциях раствора.

Пример №1: Рассмотрим анализ смеси катионов $NH_4^+, K^+, Al^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$.

Решение:

Вначале в отдельной пробе анализируемого раствора открывают катионы аммония NH_4^+ . Отбирают в пробирку примерно по 5 капель анализируемого раствора и прибавляют к ней 5 капель водного 1 моль/л раствора гидроксида натрия $NaOH$ или водного 1 моль/л раствора гидроксида калия KOH . Нагревают пробирку на водяной бане. При наличии в растворе ионов аммония выделяется газообразный аммиак, который обнаруживают с помощью влажной лакмусовой бумаги: в парах аммиака розовая бумага синее.

Присутствие катионов аммония подтверждают также в отдельной пробе (1-2 капли) исходного анализируемого раствора с помощью реактива Несслера ($K_2[HgI_4] + KOH$). В ходе реакции образуется красно-бурый осадок состава $[Hg_2N]I \cdot H_2O$:



Для последующего открытия катионов калия K^+ ионы аммония удаляют. Для этого пробирку с пробой нагревают до полного удаления аммиака (до тех пор, пока при внесении в пары влажной розовой лакмусовой бумаги она не перестанет синеть). Затем к ней прибавляют 3-4 капли 2 моль/л раствора уксусной кислоты и 2 капли гексанитрокобальтата натрия (III) $Na_3[Co(NO_2)_6]$. В результате образуется желтый осадок гексанитрокобальтата натрия и калия $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:



Далее на новую пробу анализируемого раствора действуют избытком раствора гидроксида натрия $NaOH$. В результате в растворе остаются катионы аммония, калия, а также катионы алюминия Al^{3+} и цинка Zn^{2+} в виде в соответствующих комплексов $[Al(OH)_4]^-$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Катионы марганца Mn^{2+} и никеля Ni^{2+} осаждаются в виде нерастворимых гидроксидов марганца (II) $Mn(OH)_2$ и никеля $Ni(OH)_2$.

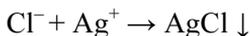
Раствор подкисляют, чтобы разрушить комплексы $[Al(OH)_4]^-$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$, и затем проводят специфические реакции на ионы Al^{3+} (с ализарином) и Zn^{2+} (с $K_2[Hg(SCN)_4]$).

Осадок растворяют в кислоте и проводят специфические реакции на ионы Mn^{2+} (с PbO_2 в среде HNO_3) и Ni^{2+} (с диметилглиоксимом).

Пример №2: При помощи каких реакций можно доказать присутствие в их смеси анионов Cl^- и CO_3^{2-} ?

Решение:

Определение хлорид-ионов. К порции анализируемого раствора добавляют по несколько капель 2М HNO_3 и $AgNO_3$. Хлорид-ионы Cl^- образуют с катионами серебра Ag^+ белый творожистый осадок хлорида серебра $AgCl$, являющийся аналитическим признаком данной аналитической реакции:

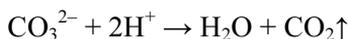


Осадок хлорида серебра при стоянии на свету темнеет вследствие выделения тонкодисперсного металлического серебра за счет фотохимического разложения AgCl . Осадок растворяется в растворах аммиака, карбоната аммония, тиосульфата натрия с образованием растворимых комплексов серебра (I).

Необходимо отметить, что при реакции с нитратом серебра CO_3^{2-} -ионы также образуют белый осадок Ag_2CO_3 , но он растворяется в HNO_3 , и поэтому не мешает определению Cl^- .

Определение карбонат-ионов. В одно колено двухколенной пробирки помещают около 0,5 мл анализируемого раствора и несколько капель разбавленной HCl . В другое колено предварительно наливают 1 мл баритовой воды $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

В первом колене происходит реакция:



Выделяющийся углекислый газ взаимодействует с баритовой водой, происходит образование малорастворимого карбоната бария и раствор мутнеет:



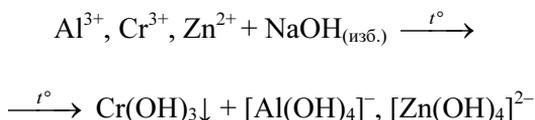
Выделение газа с известными свойствами (в данном случае вызывающего помутнение баритовой воды) также относится к аналитическим признакам качественной аналитической реакции.

Применение гидролиза в качественном анализе

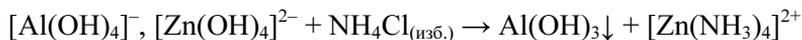
Пример № 3: Как разделить ионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , используя явление гидролиза?

Решение.

На анализируемый раствор действуют избытком 6 М раствора NaOH при кипячении. При этом гидроксид хрома (3+) выпадает в осадок, а ионы алюминия и цинка в виде гидроксокомплексов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ остаются в растворе:



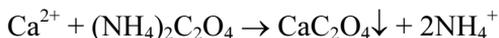
Отделяют центрифугированием раствор от осадка, прибавляют к полученному раствору кристаллический хлорид аммония и кипятят на водяной бане. Ионы алюминия выпадают в осадок, как $\text{Al}(\text{OH})_3$, а ионы цинка будут находиться в растворе в виде комплекса с аммиаком:



Пример № 4: Для проведения качественного анализа представлен образец влажного серого порошкообразного неорганического вещества.

Определение ионов Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} . В пробирку насыпают порошок анализируемого (на 0,5 см от дна) и небольшими порциями приливают концентрированную хлороводородную кислоту (1–2 мл), перемешивая содержимое пробирки стеклянной палочкой до получения гелеобразной массы. Дистиллированной водой разбавляют содержимое почти до верха пробирки и перемешивают. Содержимое пробирки отфильтровывают на воронке с бумажным фильтром. Фильтрат делят на три части. К одной из них добавляют оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (для обнаружения ионов кальция), к другой добавляют роданид калия KSCN (для обнаружения ионов железа Fe^{3+}), к третьей – последовательно гидроксид аммония NH_4OH и раствор ализарина $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$, (для обнаружения ионов алюминия Al^{3+}).

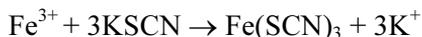
Реакция определения ионов кальция:



Ионы кальция реагируют с оксалатом аммония с образованием нерастворимого в воде оксалата кальция (аналитический признак присутствия ионов кальция).

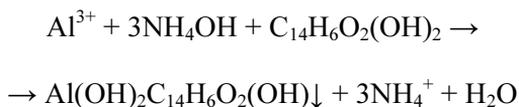
Результаты исследования показывают, что в анализируемом веществе ионы кальция отсутствуют.

Реакция определения ионов железа:



Ионы железа реагируют с роданидом калия с образованием малодиссоциирующего роданида железа (III), и раствор приобретает красную окраску (аналитический признак присутствия ионов железа (III)).

Реакция определения ионов алюминия:



Аналитическим признаком присутствия ионов алюминия является ярко-красный осадок – «ализарин-алюминиевый лак».

Выводы к примеру № 4:

1. В исследуемом веществе преобладают ионы железа Fe^{3+} и алюминия Al^{3+} , а ионы кальция Ca^{2+} не содержатся. Это свидетельствует об отсутствии цементной составляющей в исследуемом веществе.

2. Проведенные исследования позволяют предположить о наличии в составе исследуемого вещества глинистых минералов.

13.2. Количественный химический анализ

13.2.1. Титриметрические методы анализа

Титриметрический метод анализа был предложен Жозефом Луи Гей-Люссаком в XIX веке и получил очень широкое распространение для определения неорганических и органических веществ как в водных, так и в неводных растворах.

Титриметрическим методом количественного химического анализа называют метод, основанный на измерении количества реагента В, затраченного на реакцию с определяемым компонентом А. При выполнении анализа к точно измеренному объему анализируемого образца постепенно прибавляют непрерывно контролируемое количество реагента вплоть до того момента, пока количество молей эквивалента добавленного реагента В – $n[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]$ не станет равным количеству молей эквивалента определяемого компонента А – $n[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}]$.

Условие эквивалентности:

$$n[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] = n[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]$$

Зная уравнение реакции, на основании закона эквивалентности по количеству затраченного реагента В рассчитывают количество определяемого компонента А.

Практически удобнее всего прибавлять реагент в виде его раствора точно известной концентрации. В таком варианте титрованием называют процесс непрерывного добавления контролируемого ко-

личества раствора реагента точно известной концентрации (титранта) к раствору определяемого компонента.

Для титриметрических определений могут быть использованы реакции различных типов, однако все они должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Реакция должна протекать по строго определенному стехиометрическому уравнению, побочные реакции должны быть исключены.

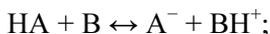
2. Реакция должна протекать количественно. Это значит, что константа равновесия реакции должна быть достаточно большой и, следовательно, погрешность из-за незавершенности реакции будет минимальна – степень полноты протекания реакции в момент эквивалентности должна быть не менее 99,9 %.

3. Реакция должна протекать быстро, чтобы в любой момент титрования состояние равновесия наступало практически мгновенно.

Требование к скорости реакции становится менее существенным при использовании физико-химических методов определения конечной точки титрования.

Указанным выше требованиям удовлетворяют следующие реакции.

1. Реакция кислотно-основного взаимодействия, т. е. реакции, сопровождающиеся переносом протона:



для частного случая в водном растворе



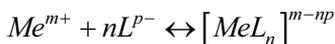
Метод, основанный на реакциях этого типа, называют *методом кислотно-основного титрования (протолитометрия)*.

2. Реакции окисления-восстановления, т. е. реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления (обмена электронами):



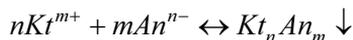
Метод, основанный на реакциях этого типа, называют *методом окислительно-восстановительного титрования (редоксометрия)*.

3. Реакции комплексообразования, т. е. реакции образования малодиссоциирующих комплексных соединений:



Метод, основанный на реакциях этого типа, называют *методом комплексометрического титрования*.

4. Реакции осаждения, т. е. реакции образования малорастворимых электролитов:



Метод, основанный на реакциях этого типа, называют *методом осадительного титрования (седиметрия)*.

Во всех случаях в процессе титрования в титруемом растворе протекает реакция:



В результате изменяются равновесные концентрации А, В, D и E, что обуславливает изменение свойств системы. В каждый момент титрования концентрации компонентов системы определяются константой равновесия реакции и количеством добавленного титранта. По мере накопления количественных изменений происходит качественное изменение свойств системы. Различают 4 этапа титрования.

1. До начала титрования — в растворе присутствует А.
2. До момента эквивалентности в растворе присутствуют А, D, E (концентрация В пренебрежимо мала).
3. В момент эквивалентности — в растворе присутствуют D, E (концентрации А и В пренебрежимо малы).
4. После момента эквивалентности — в растворе присутствуют В, D, E (концентрация А пренебрежимо мала).

Типы титрования

Различают три способа титрования: прямое, обратное и титрование по заместителю.

Прямое титрование — это титрование раствора определяемого вещества А непосредственно раствором титранта В. Его применяют в том случае, если реакция между А и В протекает быстро. Содержание компонента А при прямом титровании титрантом В рассчитывают на основе равенства $n[f_{\text{эKB}}(A)A] = n[f_{\text{эKB}}(B)B]$.

Пример № 5: На титрование 10,00 см³ раствора щавелевой кислоты (H₂C₂O₄) с титром 0,006930 г/см³ расходуется 11,00 см³ раствора перманганата калия. Рассчитать титр раствора KMnO₄. M(KMnO₄) = 158, M(H₂C₂O₄) = 90.

Решение.

Взаимодействие перманганата калия с щавелевой кислотой протекает по реакции:



$$5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2\bar{e} = 10\text{CO}_2, f_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=1/2; M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=45$$



$$f_{\text{эKB}}(\text{KMnO}_4)=1/5; M(1/5 \text{KMnO}_4)=31,6$$

Это способ прямого титрования, поэтому для точки эквивалентности записываем:

$$n(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(1/5 \text{KMnO}_4)$$

$$\frac{T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{T_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{M(1/5\text{KMnO}_4)} \quad (1)$$

Вычисляем титр раствора KMnO₄, используя уравнение (1):

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,006930 \cdot 10,00 \cdot 31,6}{45 \cdot 11,00} = 0,004424 \text{ г/см}^3.$$

Обратное титрование заключается в добавлении к определяемому веществу А избытка точно известного количества стандартного раствора В и после завершения реакции между ними, титровании оставшегося количества вещества В раствором титранта В'. Этот способ применяют в тех случаях, когда реакция между А и В протекает недостаточно быстро, либо нет подходящего индикатора для фиксирования точки эквивалентности этой реакции.

Количество молей эквивалента определяемого вещества А при обратном титровании всегда равно разности между количеством молей эквивалента веществ В и В':

$$n[f_{\text{экв}}(A)A] = n[f_{\text{экв}}(B)B] - n[f_{\text{экв}}(B')B'].$$

В качестве примера обратного титрования рассмотрим определение оксида магния MgO.

Пример № 6: Навеска 0,1547 г технического образца MgO обработана 50 см³ 0,1500 М раствора HCl. На титрование полученного раствора пошло 15,1 см³ стандартного раствора NaOH с концентрацией 0,25М. Сколько процентов MgO содержится в образце?

Решение.

К навеске, содержащей MgO, прибавляют точно известный объем стандартного раствора HCl, остаток которого оттитровывают стандартным раствором NaOH:



$$f_{\text{экв}}(\text{MgO}) = \frac{1}{2}$$



Схема расчета для метода обратного титрования:

$$n\left(\frac{1}{2}\text{MgO}\right) = n\left(\frac{1}{1}\text{HCl}\right) - n\left(\frac{1}{1}\text{NaOH}\right)$$

Выразим количество молей эквивалента через известные из условия задачи характеристики. Количество молей эквивалента MgO через массу MgO ($m(\text{MgO})$), а количество молей эквивалента HCl и NaOH через молярные концентрации эквивалентов:

$$\frac{m(\text{MgO})}{M(\text{MgO})} = \frac{c(1/\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1\,000} - \frac{c(1/\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1\,000}$$

Рассчитываем содержание MgO в образце:

$$\begin{aligned} m(\text{MgO}) &= \left[\frac{c(1/\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1\,000} - \frac{c(1/\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1\,000} \right] \cdot M(\text{MgO}) = \\ &= \left[\frac{0,15 \cdot 50}{1000} - \frac{0,25 \cdot 15,1}{1000} \right] \cdot 40 = 0,1450 \text{ г} \end{aligned}$$

Рассчитываем процентное содержание MgO в исследуемом образце ($\omega_{\text{MgO}}(\%)$):

$$\omega_{\text{MgO}}(\%) = \frac{m(\text{MgO})}{m} \cdot 100\% = \frac{0,1450}{0,1547} \cdot 100\% = 93,7\%$$

Титрование по заместителю заключается в титровании титрантом В не определяемого вещества А, а эквивалентного ему количества заместителя А', получающегося в результате предварительно проведенной реакции между определяемым веществом А и каким-либо реагентом.

Титрование заместителя применяют обычно в тех случаях, когда невозможно провести прямое титрование.

Количество молей эквивалента определяемого вещества при титровании заместителя всегда равно количеству молей эквивалента титранта:

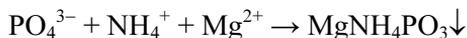
$$n[f_{\text{эКВ}}(\text{A})\text{A}] = n[f_{\text{эКВ}}(\text{A}')\text{A}'] = n[f_{\text{эКВ}}(\text{B})\text{B}]$$

Пример № 7: К 50 мл раствора, содержащего фосфат-анион, прибавили в присутствии аммиачного буфера (pH = 9) избыток раствора хлорида магния. Осадок отфильтровали, растворили в кислоте и оттитровали стандартным раствором двуназиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). На титрование пошло 15,45 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента $c(1/1\text{ЭДТА}) = 0,0590$ моль/л. Определить содержание фосфат-аниона в растворе.

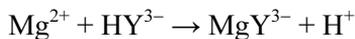
Решение.

Комплексонометрическое определение фосфата основано на титровании по заместителю. Для этого фосфат осажден в виде малорастворимого соединения, в состав которого входит магний. Полученный осадок количественно переведен в раствор, и магний оттитрован стандартным раствором ЭДТА.

В присутствии аммиачного буфера фосфат осадили хлоридом магния:



Полученный осадок растворили в кислоте и магний оттитровали стандартным раствором ЭДТА:



$$f_{\text{экв}}(\text{Mg}^{2+}) = 1/1; f_{\text{экв}}(\text{HY}^{3-}) = 1/1$$

Схема расчета:

$$n(1/\text{PO}_4^{3-}) = n(1/\text{Mg}^{2+}) = n_1(1/\text{ЭДТА})$$

Выразим суммарное количество молей фосфата через искомое содержание, а количество молей эквивалента ЭДТА через известные из условия задачи характеристики:

$$\frac{m(\text{PO}_4^{3-})}{M(1/\text{PO}_4^{3-})} = \frac{c(1/\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000}$$

Содержание фосфат-иона:

$$\begin{aligned} m(\text{PO}_4^{3-}) &= \frac{c(1/\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(1/\text{PO}_4^{3-})}{1000} \\ &= \frac{0,0590 \cdot 15,45 \cdot 95}{1000} = 0,08660 \text{ г.} \end{aligned}$$

Теоретические кривые титрования

Кривой титрования называют графическое изображение зависимости концентрации определяемого компонента А или пропорционального ей свойства системы от количества прибавленного титранта. Для каждого отдельного случая титрования такая зависимость может быть рассчитана и построена соответствующая кривая титрования, называемая *теоретической кривой титрования*.

На *рис. 13.2* представлена теоретическая кривая титрования 10 мл 0,15М раствора $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$ ($K_a = 5,5 \cdot 10^{-5}$). Титрант: раствор КОН 0,2М.

На кривой титрования различают:

1. *Точку эквивалентности (ТЭ)*, т.е. такой момент титрования, когда к раствору определяемого компонента $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$ прилиито эквивалентное количество титранта КОН.

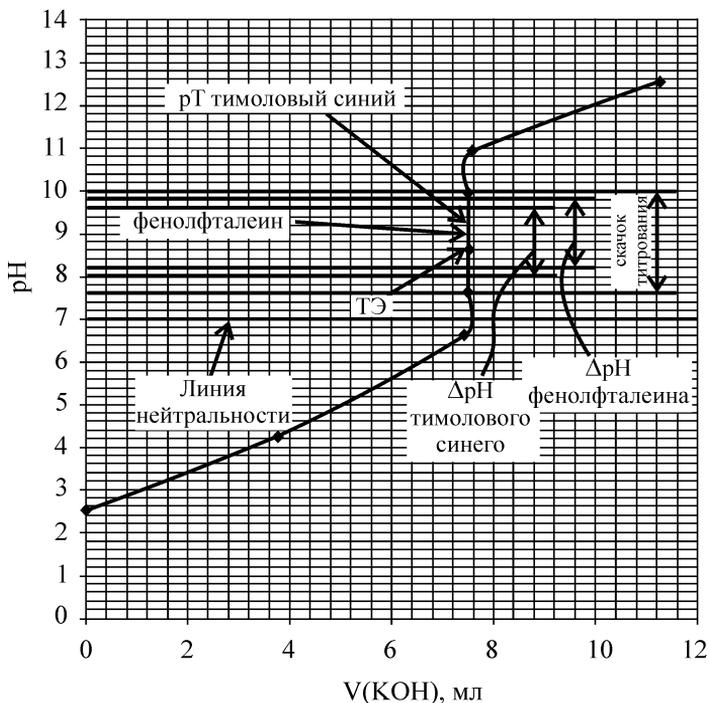


Рис. 13.2. Теоретическая кривая титрования 10 мл 0,15М раствора $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$ раствором KOH 0,2М

2. Скачок титрования – область на кривой, соответствующая резкому изменению измеряемого параметра (рН) при добавлении одной капли титранта. Началу скачка соответствует степень оттированности 99,9 % (или 99,99 %); концу скачка – степень оттированности 100,1 % (или 100,01 %).

3. Точку нейтральности (рН = 7).

Кривые титрования используют для выбора индикатора, определения некоторых констант (например, константы диссоциации слабой кислоты или слабого основания; стандартного электродного потенциала для пары окислителя или пары восстановителя и т.д.), а также для установления качественного состава раствора на каждом этапе титрования.

Индикаторы – это аналитические органические реагенты, в состав которых входят:

а) хромофорные группы, т.е. группы, в которых при изменении условий (рН, E^0 и т.д.) возможны электронные переходы, приводящие к изменению цвета.

б) ауксохромные группы, т.е. электроно-донорные или электроно-акцепторные заместители, не оказывающие влияния на механизм изменения окраски, но углубляющие или изменяющие окраску при изменении параметров среды.

Правила выбора индикатора: 1) Интервал перехода окраски индикатора должен находиться в пределах скачка титрования или частично перекрываться с ним; 2) рТ индикатора должен находиться как можно ближе к точке эквивалентности и находиться в пределах скачка титрования.

Учитывая правило выбора индикатора, выбираем 2 индикатора (рис. 13.2, табл. 13.4): фенолфталеин ($\Delta\text{pH} = 8,2 \dots 9,8$) и тимоловый синий ($\Delta\text{pH} = 8,0 \dots 9,6$).

Таблица 13.4

Некоторые кислотно-основные индикаторы

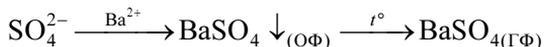
Название	Интервал перехода окраски, ΔpH	Показатель титрования, рТ
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	4,00
Метиловый красный	4,4–6,2	5,5
Метиловый желтый	2,4–4,0	3,0
Фенолфталеин	8,2–9,8	9,00
Тимолфталеин	9,3–10,5	9,6
Феноловый красный	6,4–8,2	7,5
Тимоловый синий	8,0–9,6	9,2
Бромтимоловый синий	6,0–7,6	7,0
Бромкрезоловый зеленый	3,9–5,4	4,5
Бромкрезоловый пурпурный	5,2–6,8	6,0

13.2.2. Гравиметрический метод анализа

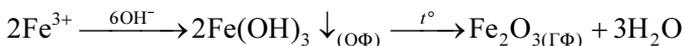
Гравиметрическим анализом называют метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в виде соединений точно известного постоянного состава. Гравиметрические определения можно разделить на три группы: методы осаждения, отгонки и выделения.

Методы осаждения основаны на осаждении определяемого компонента в виде малорастворимого химического соединения, фильтровании, прокаливании (или высушивании) до постоянной

массы и последующем определении массы полученного вещества. При этом различают осаждаемую форму (ОФ) – форму, в виде которой определяемое вещество осаждают, и гравиметрическую форму (ГФ) – форму, в виде которой определяемое вещество взвешивают. Гравиметрическая форма может совпадать с осаждаемой формой, например:



Или отличаются от нее:



Методы отгонки основаны на отгонке определяемого компонента в виде летучего соединения с последующим определением массы отогнанного вещества (прямое определение) или массы остатка (косвенное определение). Например, прямое определение CO_2 , выделяющегося при кислотном разложении карбонатов.

Методы выделения основаны на количественном выделении определяемого компонента из анализируемого раствора путем химической реакции с последующим определением массы выделенного вещества. Этот принцип положен в основу электрогравиметрического метода анализа, в котором определяемый компонент выделяется из раствора в результате электрохимических реакций, протекающих на электродах.

13.3. Физико-химические методы анализа

Общее число физико-химических методов анализа довольно велико – оно составляет несколько десятков. Наибольшее практическое значение среди них имеют следующие:

- 1) спектральные и оптические методы;
- 2) электронно-микроскопические методы анализа;
- 3) термические методы;
- 4) хроматографические методы;
- 5) электрохимические методы анализа.

Наиболее обширной по числу методов является группа спектральных и других оптических методов анализа. Она включает методы эмиссионной атомной спектроскопии, атомно-абсорбционной

спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, спектрофотометрии, люминесценции и другие методы, основанные на измерении различных эффектов, возникающих при взаимодействии вещества и электромагнитного излучения.

К группе термических методов анализа, основанных на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры, относятся термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия и т.д.

В группу хроматографических методов входят методы газовой и газожидкостной хроматографии, жидкостной распределительной, тонкослойной, ионообменной и других видов хроматографии.

Группа электрохимических методов анализа, основанная на измерении электрической проводимости, потенциалов и других свойств, включает методы кондуктометрии, потенциометрии, вольт-амперометрии и т. д.

Перечень групп является далеко не полным, так как сюда не вошли многие методы (радиометрические, масс-спектральные и др.), что, конечно, ни в коей мере нельзя считать признаком их второстепенности.

13.3.1. Спектральные и оптические методы анализа

Спектральный анализ – физический метод качественного и количественного определения атомного и молекулярного состава вещества, основанный на исследовании его спектров. Физическая основа спектрального анализа – это спектроскопия атомов и молекул.

Спектральный анализ классифицируют по целям анализа и типам спектров. Например, *атомный спектральный анализ (АСА)* определяет элементный состав образца по атомным (ионным) спектрам испускания и поглощения, *молекулярный спектральный анализ (МСА)* – молекулярный состав веществ по молекулярным спектрам поглощения, люминесценции и комбинационного рассеяния света.

Эмиссионный спектральный анализ проводят по спектрам испускания атомов, ионов и молекул, возбужденным различными источниками электромагнитного излучения в диапазоне от γ -излучения до микроволнового.

Эмиссионный АСА состоит из следующих основных процессов:

1) отбор представительной пробы, отражающей средний состав анализируемого материала или местное распределение определяемых элементов в материале;

2) введение пробы в источник излучения, в котором происходят испарение твердых и жидких проб, диссоциация соединений и возбуждение атомов и ионов;

3) преобразование их свечения в спектр и его регистрация (либо визуальное наблюдение) с помощью спектрального прибора;

4) расшифровка полученных спектров с помощью таблиц и атласов спектральных линий элементов.

Наиболее результативно использование чувствительных, т. н. «последних», линий, сохраняющихся в спектре при минимальной концентрации определяемого элемента. Спектрограммы просматривают на измерительных микроскопах, компараторах, спектропроекторах. Для качественного анализа достаточно установить наличие или отсутствие аналитических линий определяемых элементов. По яркости линий при визуальном просмотре можно дать грубую оценку содержания тех или иных элементов в пробе.

Количественный АСА осуществляют сравнением интенсивностей двух спектральных линий в спектре пробы, одна из которых принадлежит определяемому элементу, а другая (линия сравнения) – основному элементу пробы, концентрация которого известна, или специально вводимому в известной концентрации элементу («внутреннему стандарту»).

В основе количественного АСА лежит соотношение, связывающее концентрацию c определяемого элемента с отношением интенсивностей линии определяемой примеси (I_1) и линии сравнения (I_2):

$$I_1 / I_2 = ac^b,$$

где постоянные a и b определяются опытным путем или из уравнения:

$$\lg(I_1 / I_2) = b \lg c + \lg a.$$

С помощью стандартных образцов (не менее 3) можно построить график зависимости $\lg(I_1/I_2)$ от $\lg c$ (градуировочный график, *рис. 13.3*) и определить по нему a и b . Значения I_1 и I_2 можно получать непосредственно путем фото-электрической регистрации или путём фотометрирования (измерения плотности почернения) линии определяемой примеси и линии сравнения при фоторегистрации. Фотометрирование производят на микрофотометрах.

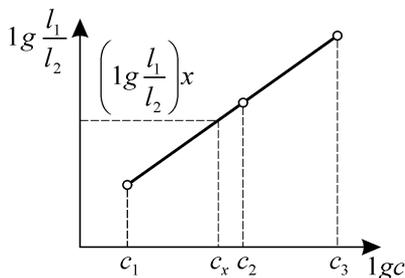


Рис. 13.3. Градуировочный график в методе трех эталонов

Для возбуждения спектра в АСА используют различные источники света и соответственно различные способы введения в них образцов. Выбор источника зависит от конкретных условий анализа определенных объектов. Тип источника и способ введения пробы составляют главное содержание частных методик АСА.

Абсорбционный спектральный анализ осуществляют по спектрам поглощения электромагнитного излучения анализируемыми объектами (атомами, молекулами, ионами вещества, находящегося в различных агрегатных состояниях).

Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААА) и атомно-флуоресцентный спектральный анализ (АФА). В этих методах пробу превращают в пар в атомизаторе (пламени, графитовой трубке, плазме стабилизированного ВЧ-или СВЧ-разряда). В ААА свет от источника дискретного излучения, проходя через этот пар, ослабляется и по степени ослабления интенсивностей линий определяемого элемента судят о концентрации его в пробе. ААА проводят на специальных спектрофотометрах. Методика проведения ААА по сравнению с др. методами значительно проще, для него характерна высокая точность определения не только малых, но и больших концентраций элементов в пробах. ААА с успехом заменяет трудоёмкие и длительные химические методы анализа, не уступая им в точности.

В АФА атомные пары пробы облучают светом источника резонансного излучения и регистрируют флуоресценцию определяемого элемента. Для некоторых элементов (Zn, Cd, Hg и др.) относительные пределы их обнаружения этим методом весьма малы ($\sim 10^{-5}$ – 10^6 %).

АСА позволяет проводить измерения изотопного состава. Некоторые элементы имеют спектральные линии с хорошо разрешенной структурой (например, H, He, U). Изотопный состав этих элементов можно измерять на обычных спектральных приборах с помощью

источников света, дающих тонкие спектральные линии (полюй катод, безэлектродные ВЧ-и СВЧ-лампы). Для проведения изотопного спектрального анализа большинства элементов требуются приборы высокой разрешающей способности (например, эталон Фабри – Перо). Изотопный спектральный анализ можно также проводить по электронно-колебательным спектрам молекул, измеряя изотопные сдвиги полос, достигающие в ряде случаев значительной величины.

Молекулярный спектральный анализ (МСА)

В основе МСА лежит качественное и количественное сравнение измеренного спектра исследуемого образца со спектрами индивидуальных веществ. Различают качественный и количественный МСА.

В МСА используют различные виды молекулярных спектров:

- вращательные (спектры в микроволновой и длинноволновой инфракрасной (ИК) областях),
- колебательные и колебательно-вращательные (спектры поглощения и испускания в средней ИК-области, спектры комбинационного рассеяния света (КРС), спектры ИК-флуоресценции),
- электронные, электронно-колебательные и электронно-колебательно-вращательные (спектры поглощения и пропускания в видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях, спектры флуоресценции).

МСА позволяет проводить анализ малых количеств (в некоторых случаях доли $мкг$ и менее) веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях.

Основные факторы, определяющие возможности методов МСА:

1) информативность метода. Условно выражается числом спектрально разрешаемых линий или полос в определенном интервале длин волн или частот исследуемого диапазона (для микроволнового диапазона оно $\sim 10^5$, для средней ИК-области в спектрах твёрдых и жидких веществ $\sim 10^3$);

2) количество измеренных спектров индивидуальных соединений;

3) существование общих закономерностей между спектром вещества и его молекулярным строением;

4) чувствительность и избирательность метода;

5) универсальность метода;

6) простота и доступность измерений спектров.

Качественный МСА устанавливает молекулярный состав исследуемого образца. Спектр молекулы является его однозначной характеристикой. Наиболее специфичны спектры веществ в газообразном состоянии с разрешенной вращательной структурой, которые исследуют с помощью спектральных приборов высокой разрешающей

способности. Наиболее широко используют спектры ИК-поглощения и КРС веществ в жидком и твердом состояниях, а также спектры поглощения в видимой и УФ-областях. Широкому внедрению метода КРС способствовало применение лазерного излучения.

К качественному МСА относится также *структурный молекулярный анализ*. Установлено, что молекулы, имеющие одинаковые структурные элементы, обнаруживают в спектрах поглощения и испускания общие черты. Наиболее ярко это проявляется в колебательных спектрах. Так, наличие сульфгидрильной группы ($-SH$) в структуре молекулы влечет за собой появление в спектре полосы в интервале $2\ 565-2\ 575\text{ см}^{-1}$, нитрильная группа ($-CN$) характеризуется полосой $2\ 200-2\ 300\text{ см}^{-1}$ и т. д. Присутствие таких характеристических полоса колебательных спектрах веществ с общими структурными элементами объясняется характеристичностью частоты и формы многих молекулярных колебаний. Подобные особенности колебательных (и в меньшей степени электронных) спектров во многих случаях позволяют определять структурный тип вещества.

Качественный анализ существенно упрощает и ускоряет применение ЭВМ. В принципе его можно полностью автоматизировать, вводя показания спектральных приборов непосредственно в ЭВМ. В её памяти должны быть заложены спектральные характеристические признаки многих веществ, на основании которых машина произведёт анализ исследуемого вещества.

Количественный МСА по спектрам поглощения основан на *законе Бугера – Ламберта – Бера*, (*основной закон светопоглощения*), связывающем уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества и толщиной слоя:

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon cl},$$

где I и I_0 – соответственно интенсивности света, прошедшего через раствор и растворитель; ε – молярный коэффициент поглощения; l – толщина светопоглощающего слоя; c – концентрация раствора.

Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется *коэффициентом пропускания* (или просто *пропусканием*) T :

$$T = I / I_0.$$

Взятый с обратным знаком логарифм T называется *оптической плотностью* A :

$$-\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = A.$$

Важное условие проведения количественного МСА — независимость ε от концентрации вещества и постоянство c в измеряемом интервале частот, определяемом шириной щели спектрофотометра. МСА по спектрам поглощения проводят преимущественно для жидкостей и растворов, для газов этот метод значительно усложняется.

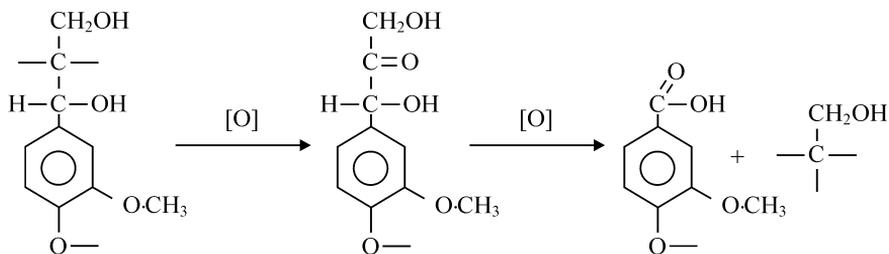
Для количественного МСА обычно пользуются спектрофотометрами. Если полоса поглощения исследуемого вещества достаточно изолирована и свободна от наложения полос других компонентов смеси, исследуемый спектральный участок можно выделить, например, при помощи интерференционного светофильтра. На его основе конструируют специализированные анализаторы, широко используемые в промышленности.

В количественном МСА по спектрам КРС чаще всего интенсивность линии определяемого компонента смеси сравнивают с интенсивностью некоторой линии стандартного вещества, измеренной в тех же условиях (метод «внешнего стандарта»). В остальных случаях стандартное вещество добавляют к исследуемому образцу в определенном количестве (метод «внутреннего стандарта»).

Для повышения эффективности МСА в некоторых случаях измерение спектров комбинируют с другими методами идентификации веществ. Так, все большее распространение получает сочетание хроматографического разделения смесей веществ с измерением ИК-спектров поглощения выделенных компонентов.

Среди других методов качественного и количественного МСА наибольшей чувствительностью обладает флуоресцентный анализ, однако в обычных условиях он уступает методам колебательной спектроскопии в универсальности и избирательности. Количественный МСА по спектрам флуоресценции основан на сравнении свечения раствора исследуемого образца со свечением ряда эталонных растворов близкой концентрации.

Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ-спектроскопия) (рис. 13.4) подтверждает процесс деструкции образцов, происходящий в основном с лигнинной частью древесины, по уравнению:



Окислительные реакции лигнина под действием гриба «белой гнили»

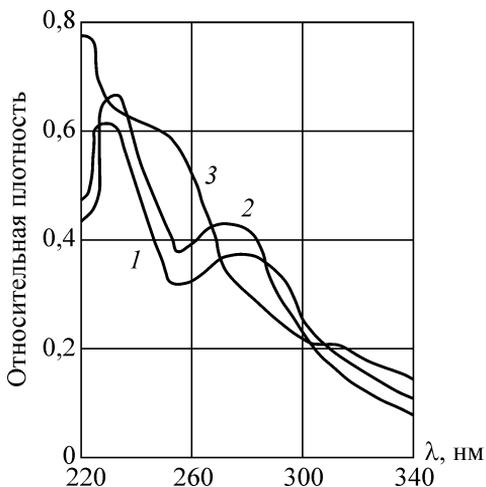


Рис. 13.4. УФ-спектры нативного лигнина, выделенного из древесины сосны:

1 – здоровой; 2 – пораженной бурой гнилью; 3 – пораженной белой гнилью

Как видно из *рис. 13.4*, грибы белой гнили в большей степени разрушают лигнин по сравнению с грибами бурой гнили.

Фотометрические методы анализа – это совокупность методов химического количественного анализа, основанных на зависимости между концентрацией вещества в растворе или газе и поглощением излучения. Эта зависимость для монохроматического излучения выражается (в определенной области концентраций) законом Бугера – Ламберта – Бера. Фотометрический анализ включает измерения в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Обычно при фотометрическом анализе сравнивают интенсивность излучения, прошедшего через пробу анализируемого материала, с первоначальной интенсивностью или интенсивностью эталонного

образца. Метод фотометрического анализа, в котором используется видимый свет, называется колориметрией. Фотометрический анализ, в процессе которого сканируется интенсивность проходящего излучения, диспергированного на монохроматические составляющие, называется спектрофотометрией. Близок к фотометрическому анализу метод атомной абсорбции, а также методы турбидиметрического и нефелометрического анализа.

Фотометрический метод анализа может быть использован для оценки загрязнения водной среды.

Загрязнение водной среды часто происходит за счет естественно развивающегося процесса эвтрофикации, т.е. обогащения водоема биогенами, стимулирующими рост фитопланктона (растительность на поверхности водоема). В результате этого роста уменьшается проникновение солнечного света в глубь водоема, из-за чего приостанавливаются процессы фотосинтеза у бентосных (глубинных) растений, которые гибнут, сокращается концентрация растворенного кислорода, задыхаются обитающие на глубине рыбы и моллюски, вода в водоеме мутнеет. К биогенам, вызывающим эвтрофикацию, относятся ионы NO_3^- , PO_4^{3-} , K^+ , которые прикрепляясь к частицам глины и гумуса, постепенно вместе с наносами попадают в водоем. Кроме того, в результате антропогенной деятельности большие количества биогенов в водоемы несут фосфатсодержащие детергенты, кислотные дожди и др.

Содержание фосфат-ионов (PO_4^{3-}) можно определить методом фотоколориметрии. Приборами для фотоколориметрии служат фотоэлектроколориметры (ФЭК), характеризующиеся простотой оптических и электрических схем. Большинство ФЭК имеет набор из 10–15 светофильтров и представляет собой двухлучевые приборы, в которых пучок света от источника излучения (лампа накаливания, редко ртутная лампа) проходит через светофильтр и делитель светового потока (обычно призму), который делит пучок на два, направляемые через кюветы с исследуемым раствором и с раствором сравнения. После кювет параллельные световые пучки проходят через калиброванные ослабители (диафрагмы), предназначенные для уравнивания интенсивностей световых потоков, и попадают на два приемника излучения (фотоэлементы), подключенные по дифференциальной схеме к нуль-индикатору (гальванометр, индикаторная лампа).

Для определения процентного содержания загрязнения фосфат-ионами анализируемой воды следует воспользоваться следующей формулой:

$$P = \frac{C \cdot 100}{V}, \%,$$

где C – концентрация ионов PO_4^{3-} , мг/л, найденная по калибровочному графику; V – объем анализируемой пробы, мл.

Рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализ представляют собой методы исследования состава и строения вещества путем экспериментального изучения дифракции рентгеновских лучей в этом веществе.

Рентгеновское излучение – это электромагнитное излучение с длиной волны 0,05...0,25 нм. Различают *тормозное* и *характеристическое* рентгеновское излучение. Первое возникает при торможении заряженных частиц (электронов), бомбардирующих мишень в рентгеновских трубках, и имеет сплошной спектр. Максимальная частота непрерывного рентгеновского излучения ν_{\max} связана с напряжением V на рентгеновской трубке соотношением:

$$eV = h\nu_{\max}.$$

Характеристическое излучение испускают атомы-мишени при столкновении с электронами (первичное излучение) или с рентгеновскими фотонами (вторичное, или флуоресцентное, излучение). В результате этих столкновений с одной из внутренних K - или L -оболочек атома вылетает электрон и образуется вакансия, которую заполняет электрон с более высокого энергетического уровня.

Следует отметить, однако, что внутриатомный переход электрона с верхнего энергетического уровня на K - или L -уровень не всегда сопровождается характеристическим рентгеновским излучением. Возможен и безизлучательный переход. При этом происходит перестройка электронной оболочки и один из внешних электронов отрывается от атома. Этот процесс известен как *эффект Оже*, а электроны, отрывающиеся от атома, называют *оже-электронами*. Вероятность проявления эффекта Оже вызывает определенные трудности в рентгеноструктурном анализе.

Ослабление рентгеновского излучения при прохождении через пробу подчиняется *закону светопоглощения*:

$$I = I_0 \times 10^{-\mu \rho l},$$

где I и I_0 – соответственно интенсивности падающего и прошедшего через пробу рентгеновского излучения; μ – массовый коэффициент

поглощения; l – толщина светопоглощающего слоя; ρ – плотность вещества.

В качестве диспергирующего элемента в приборах для проведения рентгеноструктурного анализа используют, как правило, кристаллы, являющиеся своеобразными дифракционными решетками. Их называют *кристалл-анализаторами*. Дифракция рентгеновских лучей в кристалле происходит в соответствии с *законом Вульфа-Брэгга*:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где n – целое число, показывающее порядок спектра (обычно ограничиваются рассмотрением спектров 1-го порядка); d – кратчайшее расстояние между соседними плоскостями кристалла; θ – *угол скольжения*, т.е. угол падения параллельного пучка рентгеновского излучения на плоскость кристалла.

Если известна длина волны падающего излучения, то по синусу угла θ можно найти постоянную решетки d , что используется в рентгеноструктурном анализе. Если d известно, то по $\sin \theta$ рассчитывают длину волны λ и проводят качественный, а затем и количественный рентгеноспектральный анализ. Регистрируемые дифракционные картины отражения рентгеновских лучей атомными плоскостями структурных элементов кристаллических веществ материала получают в виде импульсов. Результатом математической обработки и записи в виде распечатки являются дифрактограммы с обозначенными углами съемки θ и межплоскостными расстояниями d (*рис. 13.5, 13.6*).

Дифракционная картина образца сравнивается либо с дифрактограммами составляющих минералов, либо со справочными картотеками и таблицами.

Дифракционная картина, представленная на *рис. 13.5*, показывает, что в процессе эксплуатации бетонной конструкции происходит образование этtringита (гидротрисульфoалюмината кальция) и карбоната кальция. В результате развивающееся в порах кристаллизационное давление приводит к растрескиванию защитного слоя бетона и снижению эксплуатационных свойств.

Таким образом, задача качественного рентгенографического анализа состоит в определении (идентификации) кристаллических фаз, содержащихся в материале. Предел обнаружения рентгенографическим методом, как правило, ограничивается величинами порядка $10^{-2} \dots 10^{-3} \%$.

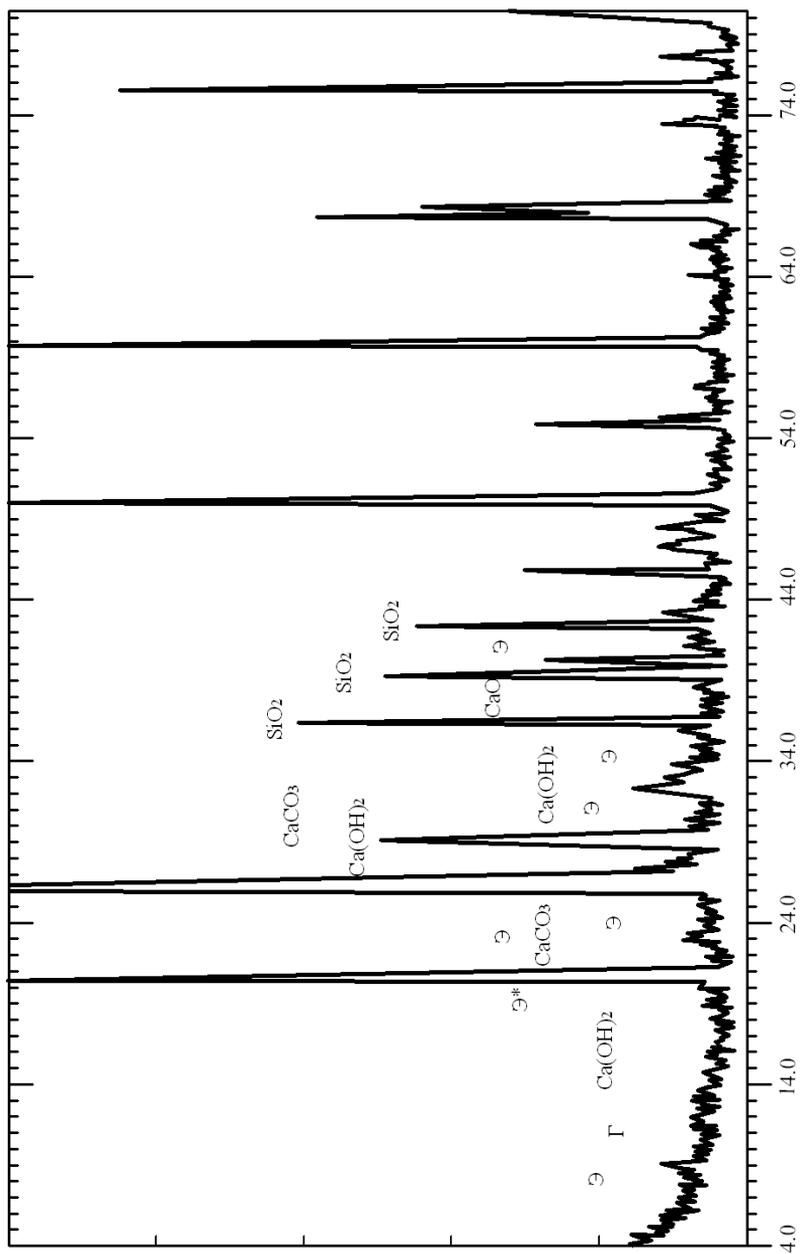


Рис. 13.5. Рентгенограмма образца цементного камня с признаками износа * ϵ — эттрингит

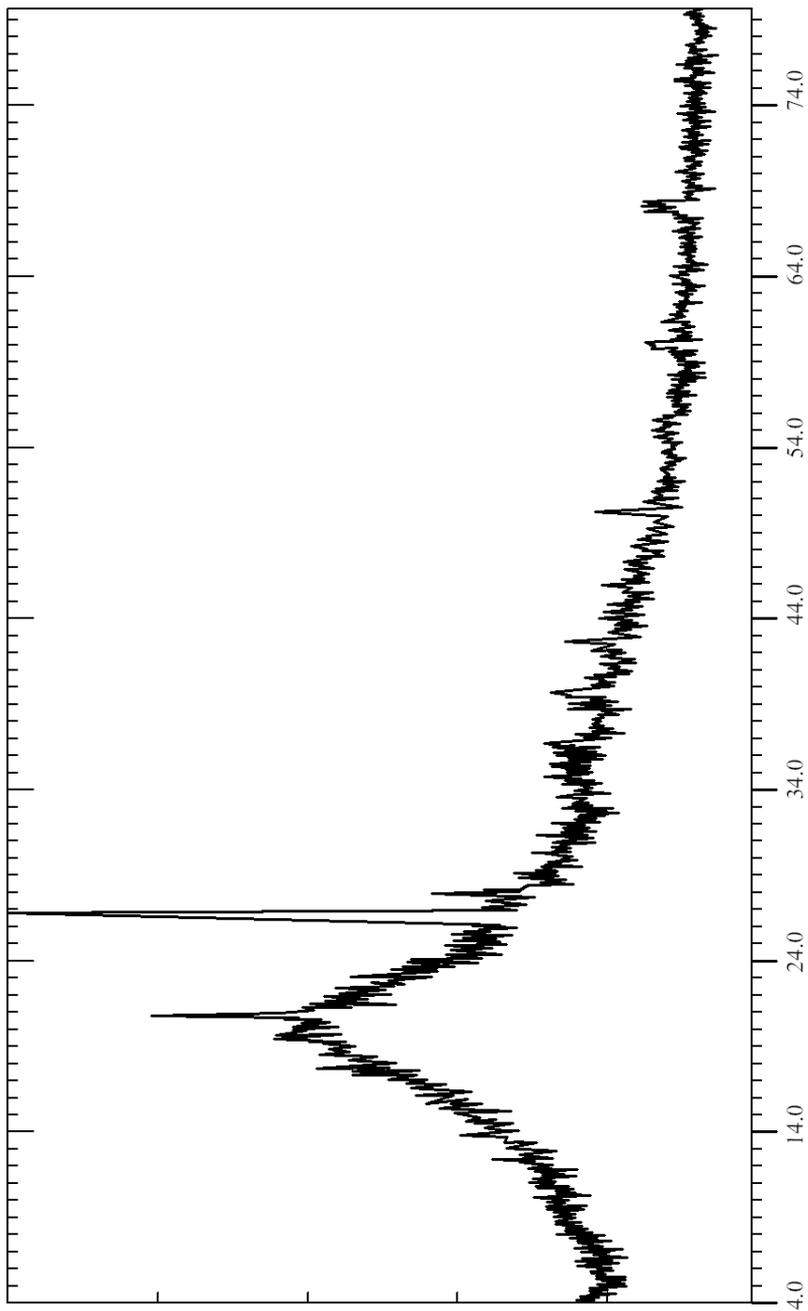


Рис. 13.6. Рентгенограмма образца цементного камня с грибом «черная плесень»»

На *рис. 13.6* представлена рентгенограмма образца цементного камня, пораженного грибом «черная плесень». Как видно из *рис. 13.6*, наблюдается сравнительно быстрое разрушение цементного камня на основе портландцемента под действием этого грибка. Таким образом, приведенные рентгенограммы показывают изменения, происходящие в цементном камне в результате биокоррозии, и позволяют определить продукты, которые появляются в образцах строительных материалов в ходе протекания коррозионных процессов.

13.3.2. Электронно-микроскопические исследования

Электронно-микроскопические исследования (ЭМ) позволяют получить данные о различиях в микроструктуре материалов.

На *рис. 13.7* представлена электронная микрофотография образцов, пораженных грибом «черная плесень» и взятых из адгезионного слоя между лакокрасочными штукатурными покрытиями. На *рис. 13.8* методом ЭМ показано образование двухводного гипса – продукта метаболизма плесневого гриба в штукатурном слое.

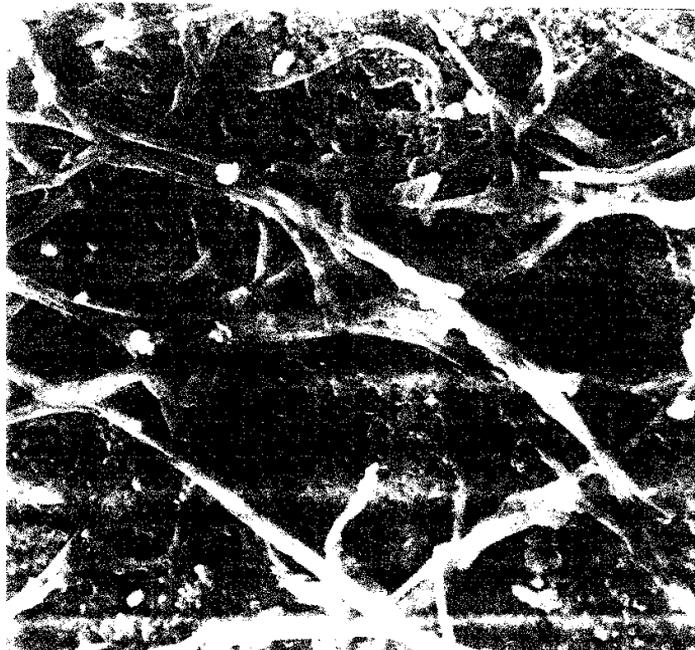


Рис. 13.7. Плесневый гриб в адгезионном слое между красочным и штукатурным покрытиями

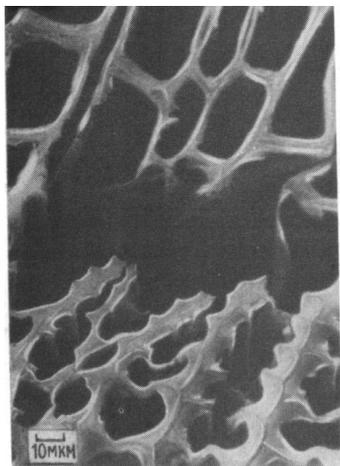


Рис. 13.8. Кристаллы двуводного гипса, образовавшегося в результате метаболизма плесневых грибов

С помощью ЭМ можно исследовать изменения в образцах древесины, протекающие в результате биохимической коррозии.

Грибы бурой гнили сравнительно избирательно разрушают полисахариды. При глубоком поражении древесины гнилью остается лигнинный скелет. На *рис. 13.9* показаны ЭМ образцов древесины, пораженных грибами белой гнили и мягкой гнили.

а)



б)

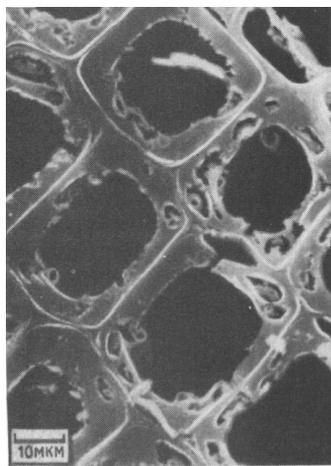


Рис. 13.9. Поражение древесины ели грибами:
а – белой гнили; *б* – мягкой гнили

Современные сканирующие электронные микроскопы, например Stereoscan 600 (фирма Cambridge Instrument, Великобритания) снабжены приставкой с микроанализатором для определения химического состава проб. С помощью химического анализатора можно быстро определять любой элемент с абсолютной чувствительностью 10^{-16} – 10^{-11} г при относительной точности от 0,5 % до 5 %. Пример получаемых распечаток с химического анализатора представлен в *табл. 13.5*.

Таблица 13.5

Химический состав белого камня – эталонного образца – и образцов, отобранных с участков различных вариантов повреждений

Химический состав	Белый камень (известняк) / варианты повреждений			
	Образец-контроль (норма)	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
	% оксида			
Na ₂ O	0,000	10,829	0,766	2,963
MgO	0,407	0,000	0,332	1,056
Al ₂ O ₃	0,063	0,000	0,273	0,468
SiO ₂	0,362	1,959	1,735	4,117
P ₂ O ₅	0,000	0,000	1,594	2,653
SO ₃	0,000	6,341	34,262	2,222
Cl ₂ O	0,042	31,539	0,873	2,522
K ₂ O	0,000	0,069	0,400	1,234
CaO	53,844	6,229	27,034	4,929
TiO ₂	0,100	0,133	0,034	0,021
V ₂ O ₅	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr ₂ O ₃	0,071	0,000	0,013	0,045
MnO	0,000	0,001	0,091	0,085
FeO	0,195	0,170	0,580	0,508
CuO	0,259	0,177	0,000	0,000
CO ₂	42,306	12,579	21,784	7,710
Сумма	97,649	70,026	89,771	30,533

Из представленных в *табл. 13.5* данных видно, что коррозионный процесс происходит с участием солей-загрязнителей из окружающей среды: сульфатов (вариант 2: SO₃ – 34,262), хлоридов (вариант 1: (условно в расчете на Cl₂O) – 31,539; Na₂O – 10,829) и носит биохимический характер (вариант 3: сумма значительно снижена с 97,649 до 30,533). По характерным отклонениям химического состава

ва можно утверждать, что причины повреждений белого камня: солевая коррозия, усиленная биохимическими процессами, и максимальное выветривание камня (содержание СаО падает с 53,844 весовых % до 4,929). Особенно сильное повреждение известняка (белого камня) наблюдается в присутствии хлорида натрия.

13.3.3. Термические методы анализа

Термический анализ – это совокупность методов исследования физико-химических и химических процессов, основанных на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры.

Термогравиметрический анализ (ТГА) — метод анализа материалов и веществ, основанный на непрерывной регистрации зависимости изменения массы от времени и температуры. Экспериментально получаемая кривая зависимости изменения массы от температуры, называемая *термогравиметрической кривой* или *термограммой*, (рис. 13.10, а) позволяет судить о термостабильности и составе образца в начальном состоянии, о термостабильности и составе веществ, образующихся на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка, если таковой имеется. Этот метод является эффективным в том случае, когда образец выделяет летучие вещества в результате различных физических и химических процессов.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) – метод исследования физических и химических превращений, сопровождающихся выделением или поглощением теплоты. Сущность метода заключается в измерении разностей температур между исследуемым и эталонным образцами при их одновременном и идентичном нагреве или охлаждении (дифференциальной температуры). В качестве эталонного образца используется инертное вещество с близкими к исследуемому веществу значениями теплоемкости и теплопроводности, которое в исследуемом диапазоне температур не испытывает никаких структурных и фазовых изменений. В результате возникающая при одновременном нагреве или охлаждении исследуемого и эталонного образцов разность температур между ними обуславливается эндо- или экзотермическими превращениями или реакциями в исследуемом образце. Эндотермические процессы на термограмме (рис. 13.10, б) дают впадины, а экзотермические – пики.

Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА) – метод исследования процессов, протекающих в исследуемом веществе и обуславливающих изменение его веса. Осуществляется путем

регистрации скорости изменения веса вещества как функции от времени или от температуры внешней среды при изменении последней по заданной программе (рис. 13.10, в).

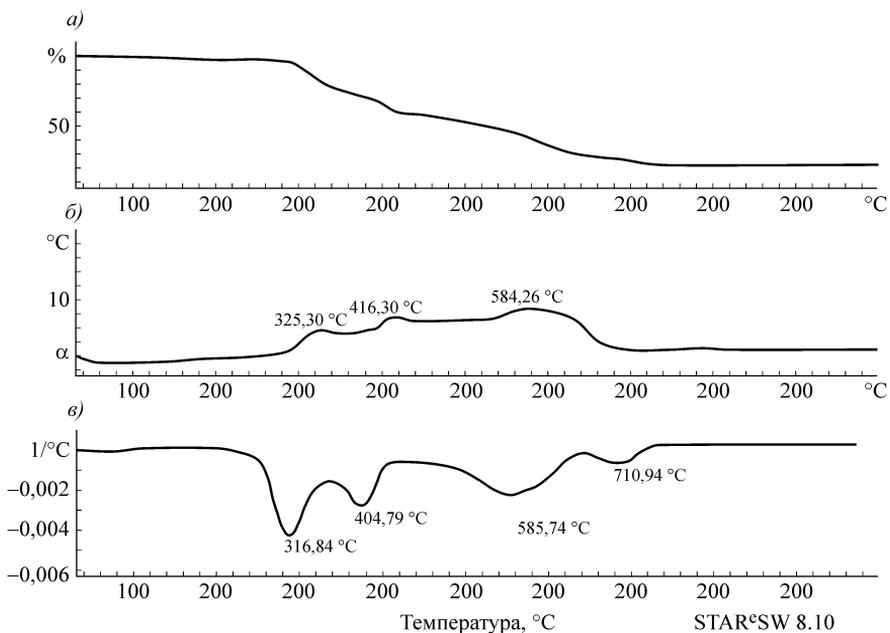


Рис. 13.10. Результаты исследования цементного камня, модифицированного составом на основе полиуретанов, методами: а – ТГА; б – ДТА; в – ДТГА

Для исследования материалов методами ТГА, ДТА и ДТГА используются *термогравиметрические анализаторы (дериватографы)*, в основе действия которых лежит принцип регистрации изменения массы испытуемого материала под воздействием температуры. Эти приборы позволяют определять количественный состав веществ и материалов, а также их термическую стабильность.

Принципиальная схема дериватографа приведена на рис. 13.11 Дериватограф представляет собой обогреваемый блок, в котором на ячейках-держателях устанавливают два одинаковых тигля, в один из которых помещают инертное вещество, а в другой – пробу материала. Материал тигля не должен оказывать влияния на результат испытаний.

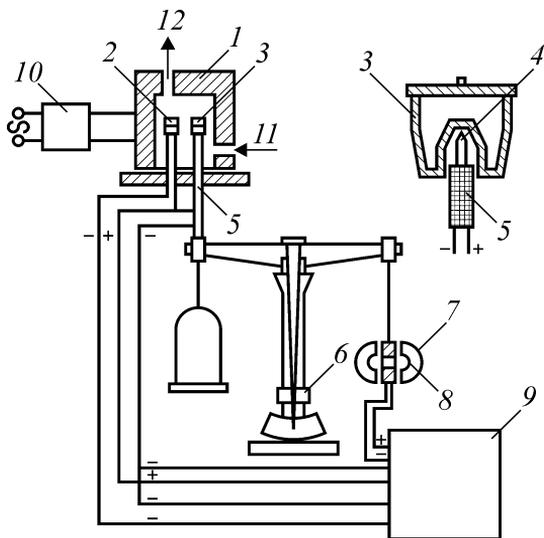


Рис. 13.11. Схема дериватографа:

- 1 – термокамера; 2 – тигель с инертным веществом; 3 – тигель с пробой;
 4 – термопара; 5 – керамическая трубка; 6 – весы; 7 – катушка; 8 – магнит;
 9 – регистрирующий блок с пишущим устройством; 10 – блок питания
 и управления нагревом печи; 11 – ввод газа (или вакуумирования);
 12 – отвод газообразных продуктов

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) отличается от дифференциального термического анализа тем, что позволяет регистрировать тепловой поток, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева или охлаждения. В этом методе образец и эталон нагреваются или охлаждаются с одинаковой скоростью, причем их температуры поддерживаются одинаковыми. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры. По внешнему виду кривая ДСК очень похожа на кривую ДТА, за исключением принятых единиц измерения по оси ординат. Как и в методе ДТА, площадь пика, ограничиваемая кривой ДСК, прямо пропорциональна изменению энтальпии.

На *рис. 13.12* и *13.13* представлены результаты исследований термическими методами анализа образцов кровельного материала на основе хлорсульфополиэтилена (ХСП) до и после воздействия агрессивной среды. Как видно из представленных рисунков, деструкция кровельного материала на основе ХСП после воздействия окружающей среды протекает интенсивнее. Деструкция контрольного

образца начинается при температуре 120 °С, в то время, как образец после воздействия окружающей среды начинает разрушаться уже при 70 °С.

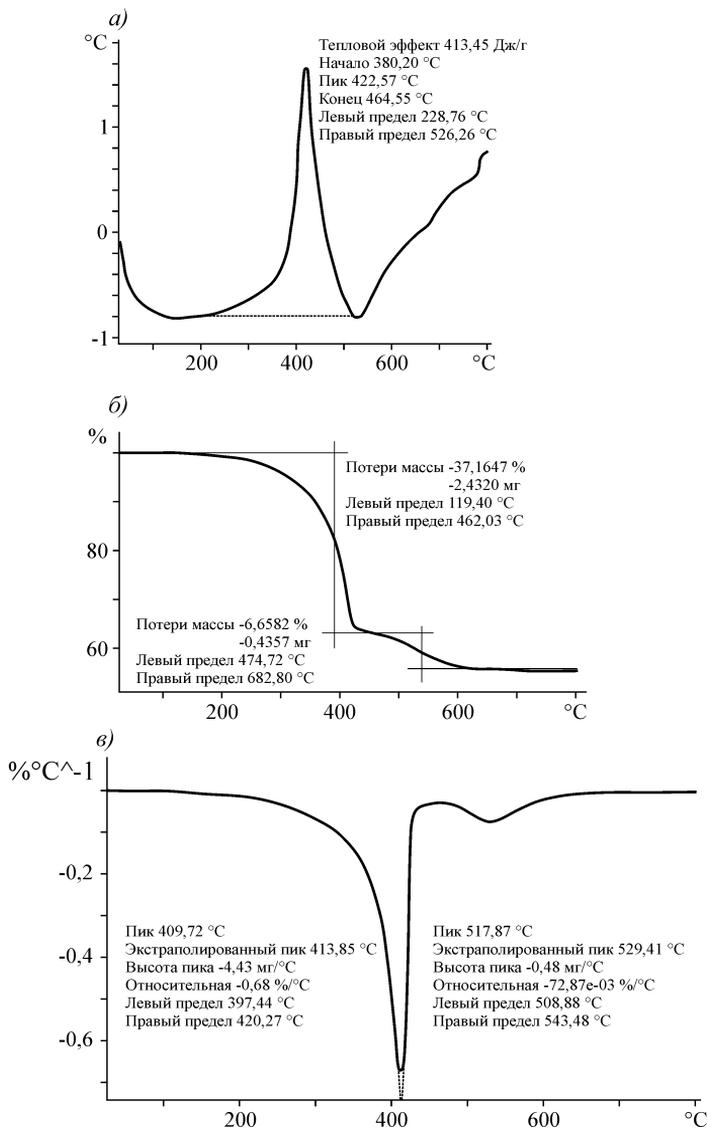


Рис. 13.12. Результаты исследования кровельного материала на основе хлорсульфополиэтилена (ХСП) до воздействия агрессивной среды, методами:

а – ДТА; *б* – ТГА; *в* – ДТГА

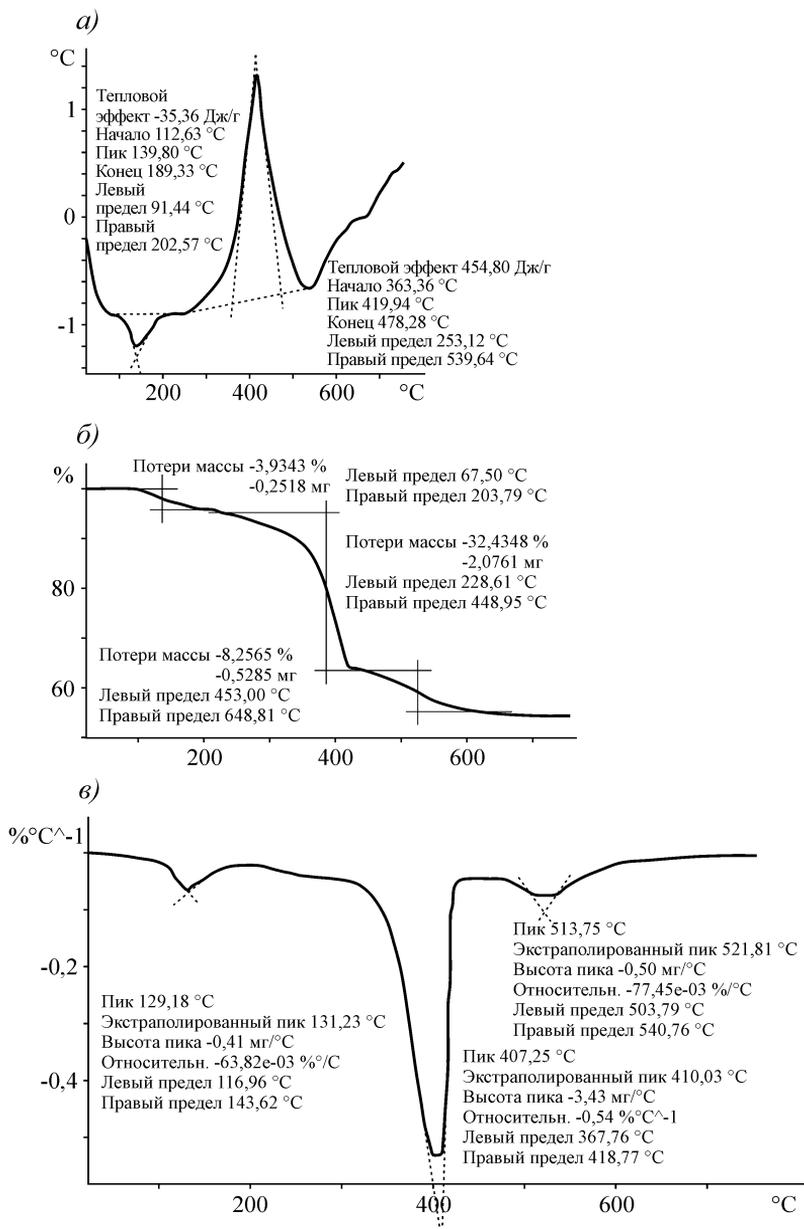


Рис. 13.13. Результаты исследования кровельного материала на основе хлорсульфополиэтилена (ХСП) после воздействия агрессивной среды, методами:

а – ДТА; б – ТГА; в – ДТГА

На рис. 13.14 и рис. 13.15 представлены результаты исследований термическими методами анализа образцов кровельного материала на основе этиленпропилендиенового каучука (ЭПДМ) до и после воздействия агрессивной среды. Как видно из представленных рисунков, деструкция кровельного материала на основе ЭПДМ до воздействия окружающей среды начинается при температуре 190 °С, а после воздействия окружающей среды эта температура составляет приблизительно 130 °С и почти в 2 раза превышает температуру начала разрушения материала на основе ХСП в тех же условиях.

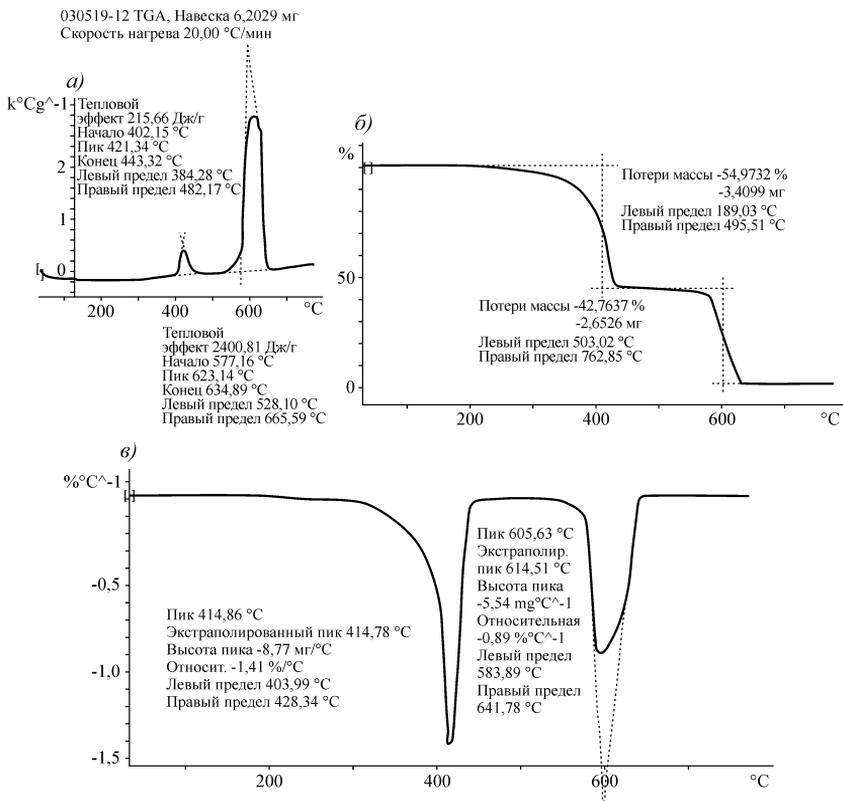


Рис. 13.14. Результаты исследования кровельного материала на основе этиленпропилендиенового каучука (ЭПДМ) до воздействия агрессивной среды, методами:

а – ДТА; б – ТГА; в – ДТГА

Таким образом, наиболее стойким к воздействию окружающей среды из рассмотренных кровельных материалов является материал на основе ЭПДМ.

030521-16 TGA, Навеска 6,0829 мг

Скорость нагрева 20,00 °С/мин
Тепловой эффект 2241,11 Дж/г
Начало 520,74 °С
Пик 635,37 °С
Конец 687,53 °С
Левый предел 520,74 °С
Правый предел 687,65 °С

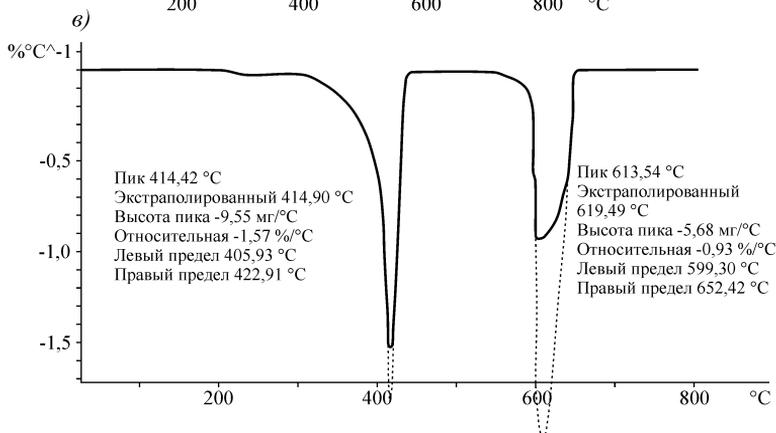
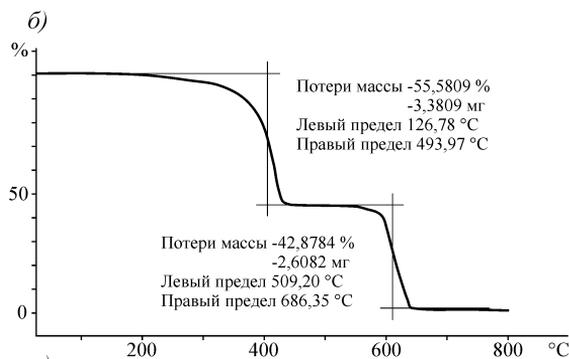
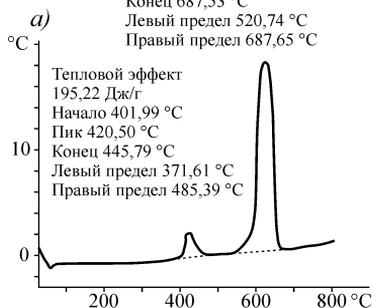


Рис. 13.15. Результаты исследования кровельного материала на основе этиленпропилендиенового каучука (ЭПДМ) после воздействия агрессивной среды, методами:

а – ДТА; б – ТГА; в – ДТГА

Метод дифференциально-термического анализа (ДТА) позволяет количественно оценивать реакции, вызываемые термообработкой древесины в условиях нагревания. На кривых ДТА (рис. 13.16) сначала наблюдается эндотермический максимум в интервале 120...150 °С, который относится к испарению адсорбционной воды. Экзотермические пики в интервале температур 200...250, 280...300 °С и выше обусловлены деструкцией компонентов древесины.

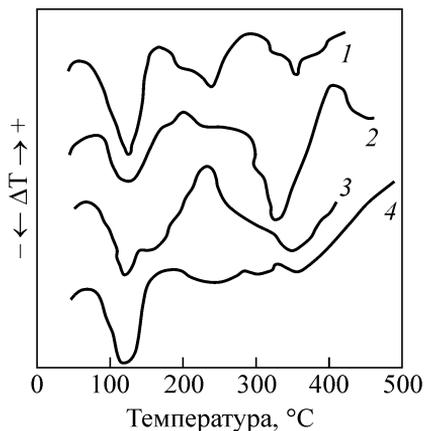


Рис. 13.16. Кривые ДТА древесины бука и ее компонентов:
1 – древесина; 2 – целлюлоза; 3 – ксилан; 4 – лигнин

13.3.4. Хроматография

Хроматография – метод разделения, анализа и физико-химического исследования веществ, основанный на распределении исследуемого вещества между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элюент). Неподвижная фаза представляет собой сорбент с развитой поверхностью, а подвижная – поток газа (пара, флюида – вещество в сверхкритическом состоянии) или жидкости. Поток подвижной фазы фильтруется через слой сорбента или перемещается вдоль слоя сорбента.

Хроматография в настоящее время представлена сложнейшими инструментальными системами, основанными на современных точнейших, или прецизионных, принципах и оснащенных компьютерным обеспечением.

Схема процесса хроматографирования на *рис. 13.17*.



Рис. 13.17. Схема процесса хроматографирования

Основные виды хроматографии

К основным видам хроматографии относят адсорбционную, ионообменную, жидкостную, бумажную, тонкослойную, гель-фильтрационную хроматографию и т.д.

Адсорбционная хроматография. В этом случае разделение веществ осуществляется за счет выборочной (селективной) адсорбции веществ на неподвижной фазе. Такая селективная адсорбция обусловлена сродством того или иного соединения к твердому адсорбенту (неподвижной фазе), а оно, в свою очередь, определяется полярными взаимодействиями их молекул. Поэтому часто хроматографию такого типа используют при анализе соединений, свойства которых определяются числом и типом полярных групп. К адсорбционной хроматографии причисляют ионообменную, жидкостную, бумажную, тонкослойную и газо-адсорбционную хроматографию.

Ионообменная хроматография. В качестве неподвижной фазы используют ионообменные смолы (*рис. 13.18*) как в колонках, так и в виде тонкого слоя на пластинке или бумаге. Разделение обычно проводят в водных средах, поэтому этот метод используется главным образом в неорганической химии, хотя применяются и смешанные растворители. Движущей силой разделения в этом случае является различное сродство разделяемых ионов раствора к ионообменным центрам противоположной полярности в неподвижной фазе.

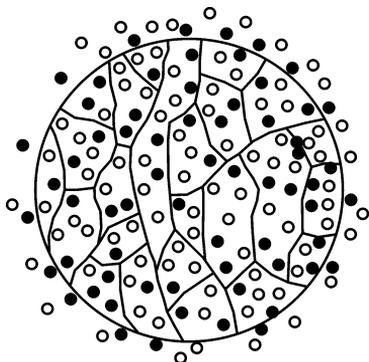


Рис. 13.18. Изображение структуры частицы ионообменной смолы:

● – заряженные функциональные группы, ковалентно связанные с нитями решетки; ○ – свободно перемещающиеся противоположно заряженные противоионы, электростатически связанные с частицей смолы, способные претерпевать обмен с другими ионами

Жидкостная хроматография. В этом случае неподвижной фазой служит жидкость. Наиболее распространенным случаем является адсорбционный вариант жидкостной колоночной хроматографии. Пример разделения природных пигментов представлен на *рис. 13.19*.

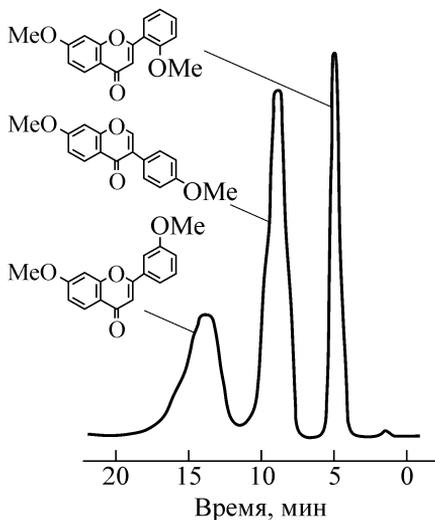


Рис. 13.19. Хроматографическое разделение природных пигментов (флавонов и изофлавонов)

Распределительная хроматография на бумаге. В качестве неподвижной фазы используют полосы или листы бумаги (*рис. 13.20*). Разделение происходит по адсорбционному механизму, причем, иногда его проводят в двух перпендикулярных направлениях.

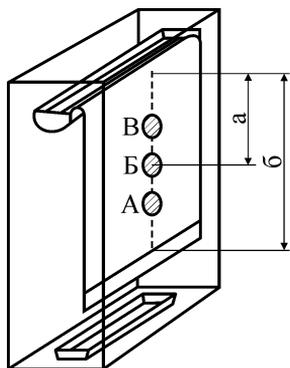
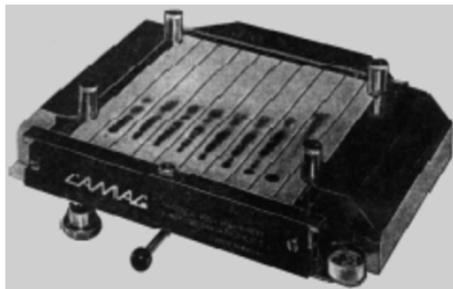


Рис. 13.20. Схема разделения методом бумажной хроматографии:

А, Б и В – положения компонентов смеси по окончании хроматографического разделения. Подвижная фаза впитывается в бумагу (неподвижная фаза) под действием капиллярных сил и переносит индивидуальные компоненты смеси с различными скоростями, зависящими от отношений растворимости этих компонентов в обеих фазах. Отношение $a/b = R_f$ (фактор запаздывания) характеризует данное разделяемое вещество

Тонкослойная хроматография – это любая система, в которой неподвижной фазой является тонкий слой, в частности слой оксида алюминия (толщина 2 мм) в виде пасты, нанесенной на стеклянную пластинку. Пример такой системы и результаты разделения показаны на *рис. 13.21*.

а)



б)

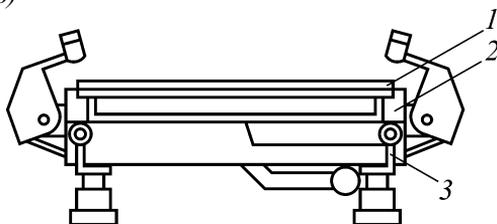


Рис. 13.21. Камера для тонкослойной хроматографии:
 а – общий вид; б – схематический разрез;
 1 – подложка со слоем сорбента; 2 – край камеры;
 3 – емкость для растворителя

Гель-фильтрационная или молекулярно-ситовая хроматография. Принцип разделения в таких системах несколько иной, чем в предыдущих случаях. Неподвижной фазой являются материалы, обычно гели, со строго контролируемой пористостью, в результате чего одни компоненты смеси в соответствии с размером и формой молекул могут проникать между частицами геля, а другие не могут. Наиболее часто этот вид хроматографии используется для разделения высокомолекулярных соединений. Один из вариантов применения этого метода – определение молекулярных масс разделяемых веществ, часто необходимых для химических исследований (*рис. 13.22*).

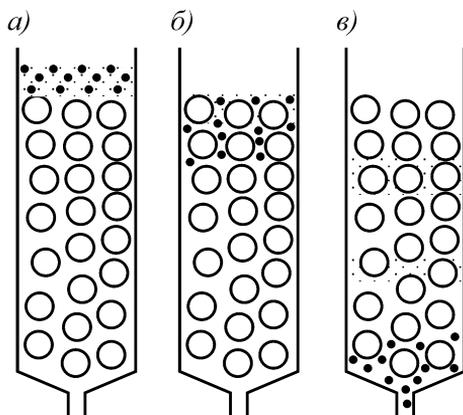


Рис. 13.22. Схема разделения методом гель-хроматографии:

a – начало разделения; *б* – разделение; *в* – конец разделения;

○ – частицы геля; ● – молекулы соединений с большой молекулярной массой; • – молекулы соединений с меньшей молекулярной массой

Конечно, число способов хроматографирования не ограничивается перечисленными выше. Часто хроматографию сочетают с другими физико-химическими методами, например с масс-спектрометрией.

Методы проявления хроматограмм

Проявлением называется процесс переноса разделяемых веществ подвижной фазой. Проявление можно осуществить тремя основными способами: фронтальным анализом, вытеснением и элюированием. Наиболее широко используется элюирование.

Фронтальный анализ. Это случай наиболее простой, т. к. здесь проба и служит подвижной фазой. Ее непрерывно добавляют в систему, поэтому нужны большие объемы пробы. Результаты показаны на *рис. 13.23*.

Образование нескольких зон обусловлено различным сродством разных компонентов к неподвижной фазе. Передний край называют фронтом, отсюда и название. В первой зоне находится только наименее удерживаемое вещество А, которое движется быстрее всего. Вторая зона содержит вещество А и Б. Третья зона – смесь веществ А, Б и В. Во фронтальном анализе только компонент А получают в жидком виде.

Вытеснительный анализ. В этом случае подвижная фаза обладает большим сродством к неподвижной фазе, чем разделяемое вещество. В неподвижную фазу вводят небольшую пробу. Однако из-

за большого сродства подвижная фаза вытесняет и проталкивает все компоненты. Она вытесняет наиболее сильно сорбирующийся компонент В, который, в свою очередь, вытесняет вещество Б, а тот вытесняет наименее сорбирующийся компонент А. В отличие от фронтального анализа с помощью этого способа можно получить все основные компоненты в индивидуальном (жидком) виде.

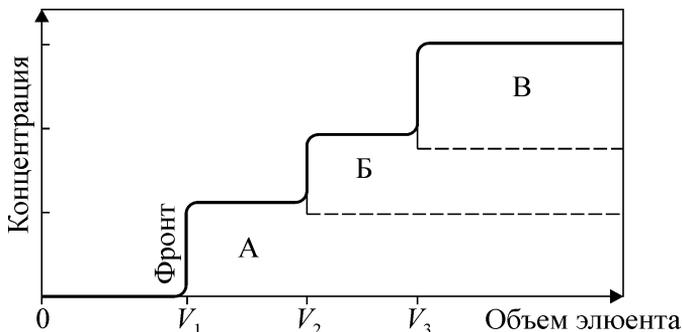


Рис. 13.23. Выходная кривая фронтального анализа

Элюентный анализ. Подвижную фазу для перемещения растворенного вещества пропускают через хроматографическую систему. Разделение происходит за счет различного сродства компонентов смеси к неподвижной фазе и, следовательно, за счет разных скоростей их перемещения. Пробу малого объема вводят в хроматографическую систему. В итоге зоны с компонентами будут постепенно образовывать отдельные участки, разделенные чистым элюентом. Благодаря высокой эффективности разделения метод получил наиболее широкое распространение и в значительной степени вытеснил другие варианты разделения.

Для оценки эффективности хроматографических процессов вводят понятие «высота, эквивалентная теоретической тарелке» (ВЭТТ). Хроматографическая колонка, таким образом, рассматривается как набор гипотетических слоев (тарелок). Под ВЭТТ обычно подразумевают такую толщину слоя, которая необходима для того, чтобы смесь, поступившая из предыдущего слоя, пришла в равновесие со средней концентрацией вещества в подвижной фазе этого слоя. Ее можно описать следующей формулой:

$$\text{ВЭТТ} = L/N,$$

где L — длина колонки, N — число теоретических тарелок.

ВЭТТ является суммарной характеристикой разделения веществ. Однако только разделить компоненты смеси недостаточно. Необходимо идентифицировать каждый компонент и определить его количество в пробе. Обычно это осуществляют с помощью обработки *хроматограммы* – зависимости интенсивности сигнала, пропорционального концентрации вещества, от времени разделения. Примеры хроматограмм показаны на *рис. 13.24*, *рис. 13.25*.

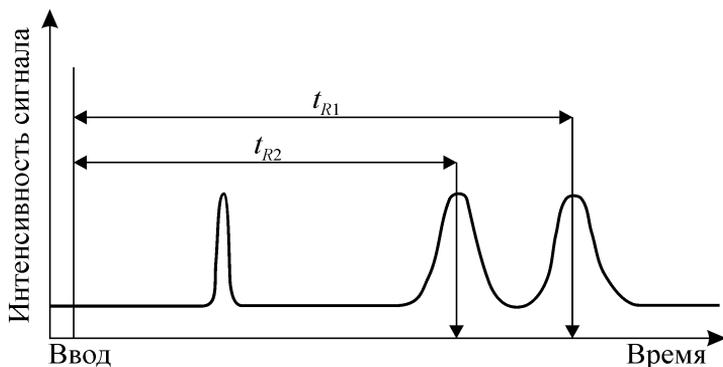


Рис. 13.24. Пример хроматограммы:

t_R – время удерживания (индексы 1 и 2 соответствуют первому и второму анализируемым компонентам)

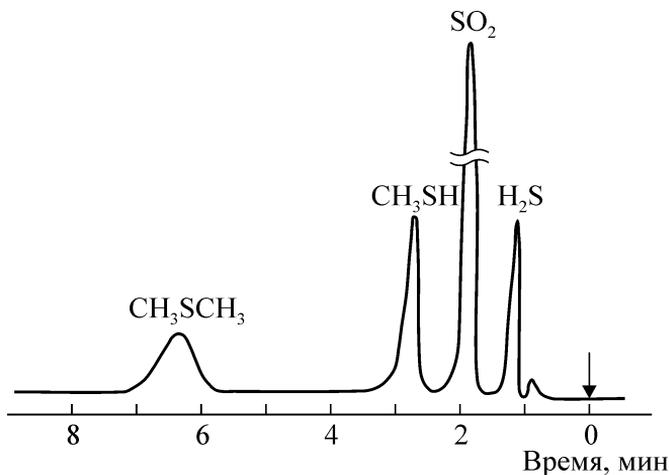


Рис. 13.25. Хроматограмма смеси H_2S , SO_2 , CH_3SH , $(CH_3)_2S$

Время от момента ввода пробы в колонку до момента регистрации максимума пика называется временем удерживания (t_R). В оптимальных условиях оно не зависит от количества введенной пробы и с учетом геометрических параметров колонки определяется строением того или иного соединения, т. е. является качественной характеристикой компонентов. Количественное содержание компонента характеризуется величиной пика, точнее, его площадью. Подсчет площади пика обычно осуществляют автоматически с помощью прибора интегратора, который фиксирует и время удерживания, и площадь пика. Современная аппаратура позволяет сразу получать компьютерную распечатку с указанием содержания всех компонентов разделяемой смеси.

Работа хроматографа

Схема установки наиболее простого газового хроматографа приведена на *рис. 13.26*.

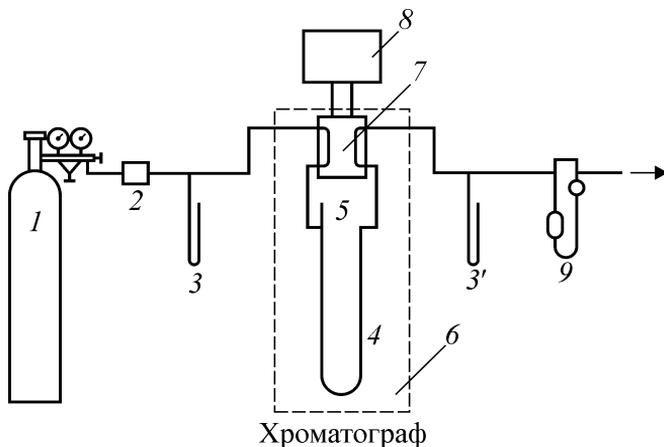


Рис. 13.26. Схема работы газового хроматографа:

- 1 – баллон высокого давления с газом-носителем; 2 – стабилизатор потока; 3 и 3' – манометры; 4 – хроматографическая колонка; 5 – устройство для ввода пробы; 6 – термостат; 7 – детектор; 8 – самописец; 9 – расходомер

Хроматограф состоит из газового баллона, заполненного подвижной инертной фазой, называемой *газом-носителем*. В качестве такой фазы используют гелий, азот, аргон и т.д. С помощью редуктора, уменьшающего давление газа до необходимого, газ-носитель

поступает в колонку. Колонка представляет собой трубку, заполненную сорбентом или другим хроматографическим материалом, играющим роль неподвижной фазы.

В хроматографической колонке происходит разделение смесей. Колонки чаще всего изготавливают из стекла, стали или тефлона; существуют также капиллярные колонки. Вблизи от ввода газа в колонку устанавливают устройство для ввода пробы. Как правило, пробу вводят с помощью шприца, протыкая резиновую мембрану. Анализируемая смесь разделяется в колонке и поступает в *детектор* – прибор, преобразующий результаты разделения в форму, удобную для регистрации.

Одним из наиболее используемых детекторов является катарометр, принцип действия которого основан на измерении теплоемкости разных тел.

На *рис. 13.27* показана схема катарометра. В цилиндрическую полость помещена металлическая спираль (нить сопротивления), нагревающаяся в результате прохождения через нее постоянного электрического тока. При протекании через нее газа-носителя с постоянной скоростью температура спирали остается постоянной. Однако если состав газа меняется при появлении элюируемого вещества, то температура спирали меняется, что и регистрируется прибором.

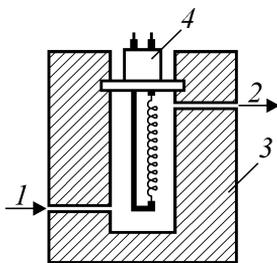


Рис. 13.27. Схема катарометра:

1 – ввод газа из хроматографической колонки; 2 – вывод продуктов в атмосферу; 3 – нить сопротивления; 4 – изолятор; 5 – металлический блок катарометра

Другой распространенный детектор – пламенно-ионизационный, схема которого представлена на *рис. 13.28*. Он гораздо более чувствителен, чем катарометр, но требует подачи не только газа-носителя, но и водорода. Выходящий из колонки газ-носитель, со-

державший элюент, смешивается с водородом и проходит в форсунку горелки детектора. Пламя ионизирует молекулы элюента, в результате чего электрическое сопротивление между электродами уменьшается, а ток увеличивается.

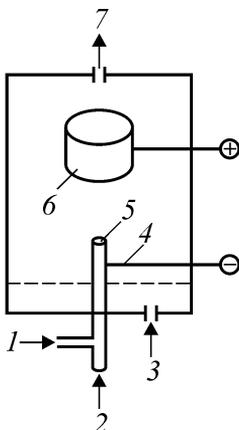


Рис. 13.28. Схема пламенно-ионизационного детектора:

1 – ввод водорода; 2 – ввод газа из хроматографической колонки; 3 – ввод воздуха; 4 – катод; 5 – горелка; 6 – собирающий электрод; 7 – вывод продуктов горения в атмосферу.

В жидкостной хроматографии применяются спектрофотометрические детекторы (в видимой, УФ- и ИК-областях), а также рефрактометрические детекторы, основанные на измерении показателей преломления растворов.

13.3.5. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа (ЭМА) основаны на процессах, протекающих на электродах или межэлектродном пространстве. Их достоинством является высокая точность и сравнительная простота как оборудования, так и методик анализа. Следует отметить, что в ЭМА используют электрические воздействия, и результат этого воздействия (отклик) тоже получается в виде электрического сигнала. Это обеспечивает высокую скорость и точность отсчета, открывает широкие возможности для автоматизации. ЭМА

отличаются хорошей чувствительностью и селективностью, в ряде случаев их можно отнести к микроанализу, так как для анализа иногда достаточно менее 1 мл раствора.

Инструментом для ЭМА служит электрохимическая ячейка, представляющая собой сосуд с раствором электролита, в который погружены электроды. В зависимости от решаемой задачи различными могут быть форма и материал сосуда, число и природа электродов, раствора, условия анализа (прилагаемое напряжение (ток) и регистрируемый аналитический сигнал, температура, перемешивание, продувка инертным газом и т.п.). Определяемое вещество может входить как в состав электролита, заполняющего ячейку, так и в состав одного из электродов.

Полная электрическая цепь прибора для ЭМА состоит из внутренней цепи (электрохимической ячейки) и внешней цепи, включающей проводники, регуляторы тока (напряжения) и измерительные приборы.

По разновидностям аналитического сигнала ЭМА подразделяют на:

1) кондуктометрию – измерение электропроводности исследуемого раствора;

2) потенциометрию – измерение бестокового равновесного потенциала индикаторного электрода, для которого исследуемое вещество является потенциопределяющим;

3) кулонометрию – измерение количества электричества, необходимого для полного превращения (окисления или восстановления) исследуемого вещества;

3) вольтамперометрию – измерение стационарных или нестационарных поляризационных характеристик электродов в реакциях с участием исследуемого вещества;

5) электрогравиметрию – измерение массы вещества, выделенного из раствора при электролизе.

ЭМА можно подразделить по признаку применения электролиза. На принципах электролиза базируются кулонометрия, вольтамперометрия и электрогравиметрия; электролиз не используют в кондуктометрии и потенциометрии.

ЭМА имеют самостоятельное значение для прямого проведения химического анализа и могут применяться как вспомогательные в других методах анализа. Например, использоваться в объемном титриметрическом анализе для регистрации конца титрования и т.д.

В качестве примеров ЭМА рассмотрим кондуктометрическое и потенциометрическое титрование.

Кондуктометрическое титрование

Большими аналитическими возможностями обладает кондуктометрическое титрование, в котором измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших определенных порций титранта и находят точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой в координатах $\kappa - V$ (титранта), где κ – удельная электропроводность (См/см). Точка эквивалентности обычно находится путем графического построения.

Типичный вид кривой кондуктометрического титрования представлен на *рис. 13.29*.

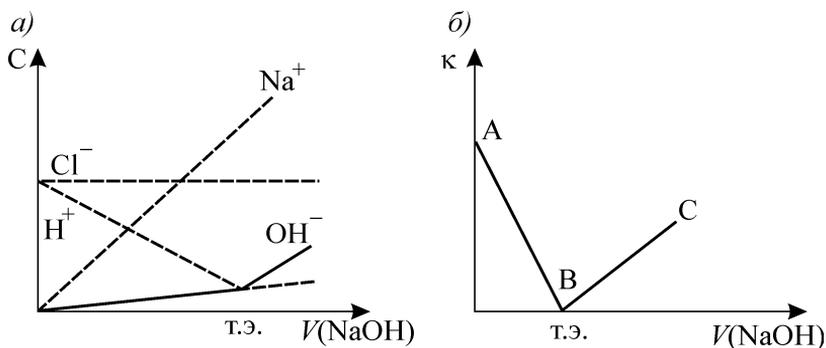


Рис. 13.29. Кондуктометрическое титрование сильной кислоты: *a* – изменение концентрации ионов при титровании; *б* – изменение удельной электрической проводимости (т.э. – точка эквивалентности)

Известны примеры кислотно-основного, осадительного, комплексонометрического титрований. Точность кондуктометрического титрования составляет 1 %, но если принять меры по термостатированию анализируемого раствора, то точность определения можно в несколько раз увеличить.

Высокочастотное кондуктометрическое титрование отличается от обычного кондуктометрического титрования отсутствием непосредственного контакта исследуемого раствора с электродами и использованием тока очень высокой частоты (1...100 МГц). Данный метод основан на регистрации изменений слагаемого высокочастотной электропроводности (G) в зависимости от концентрации определяемого электролита в процессе титрования. В свою очередь G есть сложная функция от электропроводности раствора и частоты тока.

Ячейка с анализируемым раствором при высокочастотном титровании помещается или между пластинками конденсатора, или внутри индукционной катушки. Соответственно этому в первом случае ячейку называют *конденсаторной* или *емкостной*, или *C-ячейкой*, а во втором – *индуктивной* или *L-ячейкой* (рис. 13.30). В емкостных ячейках в процессе титрования изменяется электрическое поле, в индуктивных ячейках – магнитное. Емкостные ячейки целесообразно использовать при титровании в растворах с низкими величинами электропроводности, индуктивные – с относительно высокой электропроводностью.

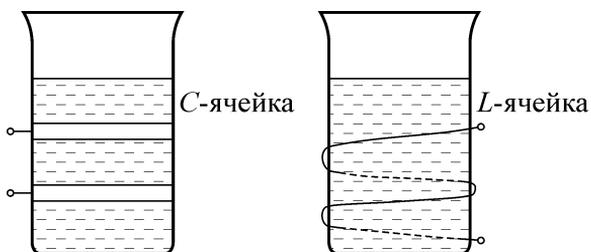


Рис. 13.30. Схемы ячеек для высокочастотного кондуктометрического титрования

В процессе титрования происходит изменение состава раствора, который влияет на диэлектрическую проницаемость и определяет проводимость ячейки. При применении токов высокой частоты проводимость будет обуславливаться не только реальным перемещением заряда, но и потерями электрической энергии на индуктивность и емкость цепи.

Форма кривой высокочастотного титрования зависит от частоты тока, диэлектрической проницаемости растворителя, концентрации электролита, подвижности ионов и др. Успешное проведение высокочастотного титрования возможно лишь при точном знании характеристических кривых соответствующих ячеек, зависящих от измеряемого параметра, типа ячейки и измерительного прибора.

Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на зависимости электродного потенциала от состава раствора. При потенциометрическом титровании определяют эквивалентную точку различных

реакций по скачку потенциала. Потенциометрическое титрование, по сравнению с обычным объемным, является более объективным и может применяться при анализе окрашенных растворов.

На практике потенциометрическое титрование осуществляют следующим образом. Известный объем титруемого вещества помещают в сосуд с рабочим электродом и составляют цепь с каким-либо электродом сравнения. При постоянном перемешивании прибавляют порциями раствор титранта, каждый раз измеряя ЭДС цепи. В точке эквивалентности происходит резкое изменение концентрации титруемых ионов, активность которых в растворе определяет потенциал рабочего электрода. Соответственно изменяется и ЭДС цепи. Зависимость ЭДС цепи от количества прибавленного титранта представляет собой кривую титрования.

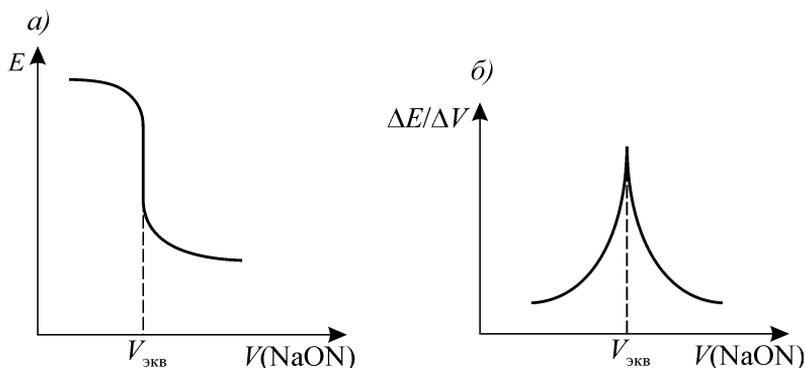


Рис. 13.31. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием: а – кривая титрования; б – дифференциальная кривая

На рис. 13.31, а показана кривая титрования, а на рис. 13.31, б – дифференциальная кривая титрования для случая нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Точка эквивалентности $V_{\text{экв}}$ на кривой потенциометрического титрования отвечает объему основания, необходимому для полной нейтрализации кислоты.

Вид кривых зависит от силы кислот и оснований. При титровании слабых кислот сильным основанием скачок потенциала в эквивалентной точке выражен менее резко. Однако при точной работе потенциометрическое титрование и в этом случае дает возможность определить положение эквивалентной точки.

При титровании смеси кислот разной силы потенциометрический метод позволяет провести ступенчатое титрование, определяя положение точек эквивалентности каждой из кислот.

Сравнительная легкость автоматизации потенциометрических измерений позволила создать ряд автоматических приборов для титрования – *автотитраторов*. Отечественный автотитратор или блок автоматического титрования типа БАТ-15 выпускается в комплексе с бюреткой и рН-метром – милливольтметром, имеющим диапазон измерений в единицах рН от -1 до $+14$ ($100 \dots 1400$ мВ). Схема установки для автоматического титрования представлена на *рис. 13.32*.

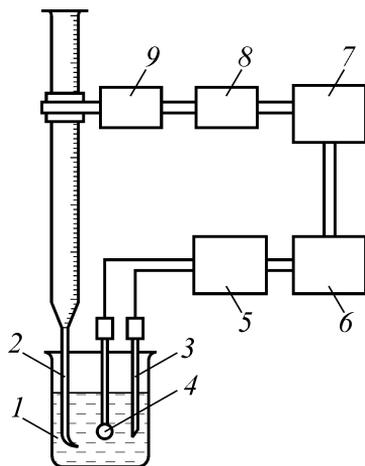


Рис. 13.32. Схема установки БАТ-15 для потенциометрического титрования

В емкость с анализируемым раствором *1* вводится дозирующая трубка *2* для подачи титранта, индикаторный электрод *4* (стеклянный или платиновый) и хлорсеребряный электрод сравнения *3*. Подача титранта в раствор регулируется клапаном *9*. Напряжение E_x , пропорциональное ЭДС системы, с выхода рН-метра – милливольтметра *5* подается на вход БАТ-15, где сравнивается с заранее заданным напряжением E_0 на задатчике конечной точки титрования *6*. Разность заданной и экспериментально наблюдаемой величины $E_x - E_0$ через усилитель *7* подается на бесконтактное электронное реле *8*, которое управляет работой электромагнитного клапана *9*, открывающего или закрывающего подачу титранта. При $E_x = E_0$ клапан прекращает подачу титранта. Объем рабочего раствора отсчитывают по бюретке. Погрешность титрования на этой установке не превышает $\pm 1\%$.

Примеры решения задач

Задача 1. Определить процентное содержание марганца в стали, если при фотометрировании получены следующие данные:

Параметры	Эталон		
	1	2	3
$C_{Mn}, \%$	0,93	1,97	2,34
ΔS	0,23	0,60	0,71

Анализируемый образец имеет $\Delta S_x = 0,35$.

Решение:

Метод трех эталонов основан на использовании линейной зависимости между относительным почернением аналитической пары линий (ΔS) и логарифмом концентрации.

Из результатов измерений находим:

$$\lg C_1 = \lg 0,93 = -0,032;$$

$$\lg C_2 = \lg 1,97 = 0,294;$$

$$\lg C_3 = \lg 2,34 = 0,369.$$

Строим градуировочный график зависимости ΔS от $\lg C_{Mn}$ (рис. 13.33).

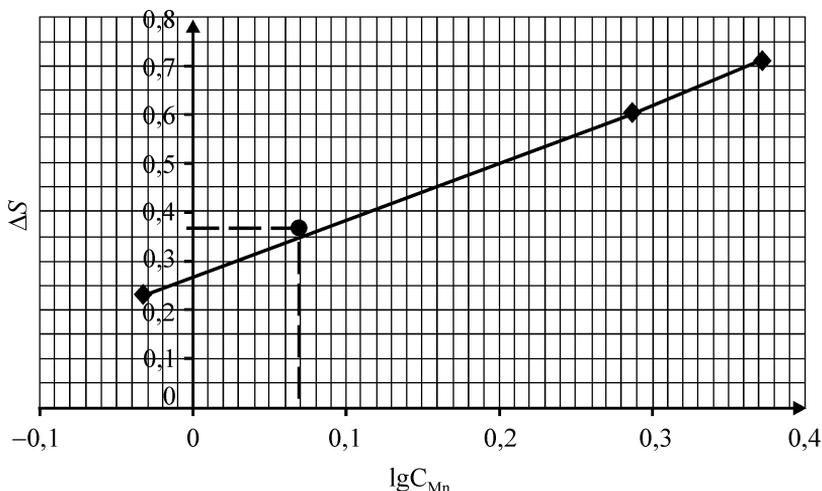


Рис. 13.33. Градуировочный график зависимости $\Delta S = f(\lg C_{Mn})$

Из графика определяем:

$$\lg C_x = 0,052.$$

Следовательно, $C_{\text{мн}} = 1,13 \%$.

Задача 2. При пламенно-фотометрическом определении содержания кальция в питьевой воде применили метод добавок. Для этого в три мерные колбы объемом 100 см^3 поместили по 10 см^3 анализируемой воды и во вторую и третью колбы внесли соответственно 10 и 20 см^3 стандартного раствора соли кальция с концентрацией $\text{Ca}^{2+} 100 \text{ мкг/см}^3$, растворы довели до метки дистиллированной водой. Результаты фотометрирования приведены ниже. Определить содержание кальция в питьевой воде.

Показания прибора (I)		
Анализируемый раствор	Раствор 2	Раствор 3
15	18,7	32

Решение:

Для метода с двумя добавками, если вторая добавка в два раза больше первой, имеем:

$$C_x = \frac{C_1 \cdot (I_{x+2\text{доб}} - I_{x+\text{доб}})}{I_{x+\text{доб}} - I_x} \cdot \frac{I_x}{I_{x+\text{доб}} - I_x}$$

$$C_x = \frac{18,7 \cdot (32 - 18,7)}{18,7 - 15} \cdot \frac{15}{18,7 - 15} = 67,2 \cdot 4,1 = 272,4 \text{ мкг/см}^3.$$

Концентрацию определяемого компонента в анализируемом растворе определяют по формуле:

$$C_a = C_x \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} = 272,4 \cdot \frac{100}{10} = 2724 \text{ мкг/см}^3.$$

Задача 3. Каково содержание кобальта в исследуемом растворе, если при определении его методом круговой бумажной хроматографии получена зона с центральным углом $\varphi = 30^\circ$ и граничными расстояниями $R = 38 \text{ мм}$, $r = 34 \text{ мм}$? Известно, что при определении стандартных растворов с содержанием кобальта $C_1 = 1,5 \text{ мкг}$, $C_2 = 2 \text{ мкг}$, $C_3 = 4 \text{ мкг}$, получены значения площадей зон $S_1 = 77,44 \text{ мм}^2$, $S_2 = 96,04 \text{ мм}^2$, $S_3 = 141,61 \text{ мм}^2$ соответственно.

Решение:

При решении задач на определение количеств анализируемых веществ используют, например, следующую зависимость:

$$\sqrt{S} = a \lg g + b, \text{ (метод градуировочного графика),}$$

где S – площадь пятна, мм^2 ; g – содержание вещества в пятне

Площадь части кольца (проявленная хроматографическая зона) с центральным углом φ (в градусах), например, в случае круговой хроматограммы, рассчитывают по следующей формуле:

$$S = \left(\frac{\pi \cdot \varphi}{360} \right) \cdot (r_1^2 - r_2^2),$$

где r_1 и r_2 – граничные расстояния

Рассчитываем площадь части кольца по данным хроматографирования:

$$S = \left(\frac{\pi \cdot 30}{360} \right) \cdot (38^2 - 34^2) = 75,40 \text{ мм.}$$

Строим градуировочный график зависимости $\sqrt{S} = f(\lg C)$ (рис. 13.34).

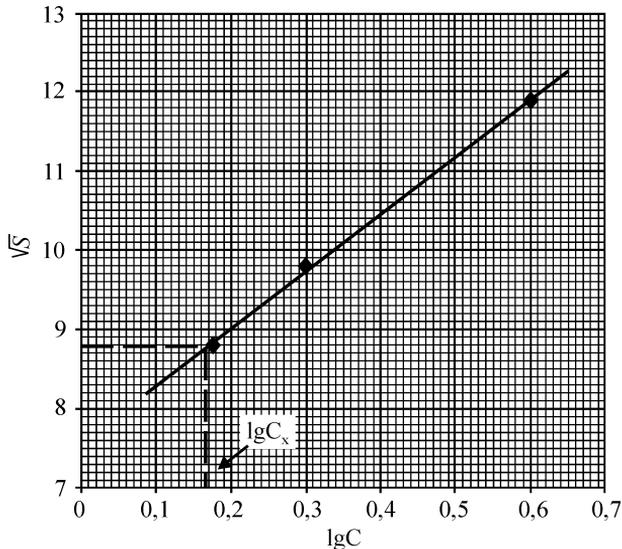
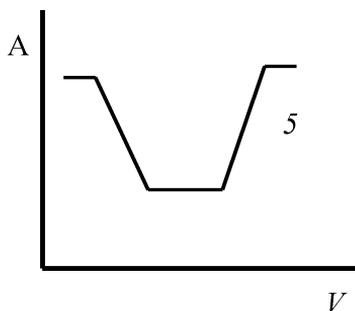
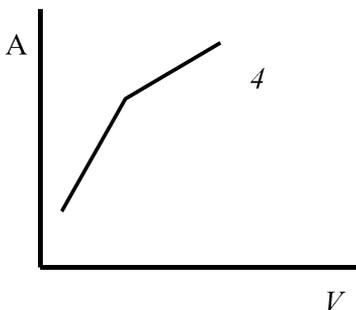
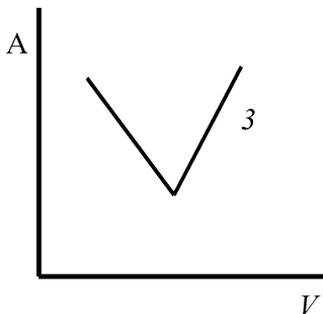
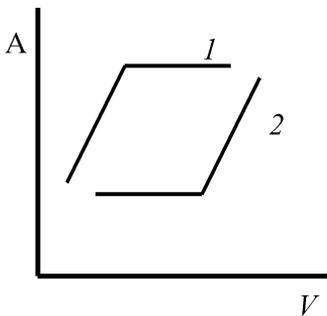


Рис. 13.34. Градуировочный график

По графику находим:

$$\lg C_x = 0,15 \Rightarrow C_x = 10^{0,15} = 1,41 \text{ мкг.}$$

Задача 4. На рисунке приведены кривые фотометрического титрования. Объясните ход кривых в каждом случае.



Решение:

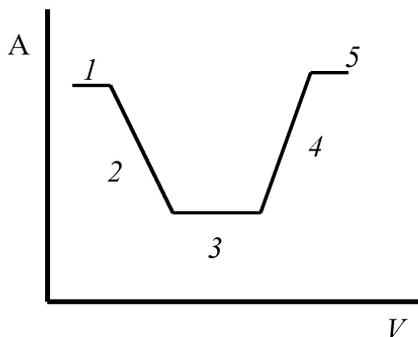
Кривая 1. Конечный продукт АВ поглощает излучение, а вещества А и В не поглощают его. Так, если исследуемый раствор, содержащий малые количества Cu^{2+} , титруется стандартным раствором ЭДТА, то при $\lambda = 260$ нм значительно поглощает излучение только продукт реакции (комплекс Cu -ЭДТА) и получается кривая, изображенная на рис. Подобная же кривая получается при титровании железа (II) кобальтом (III) при $\lambda = 360$ нм.

Кривая 2. Излучение поглощают все три компонента, определяемое вещество А, реагент В и продукт реакции АВ. При этом определяемое вещество А и продукт АВ эквивалентно поглощают излучение, поэтому до наступления момента эквивалентности светопоглощение раствора остается постоянным и увеличивается только после добавления избытка реагента В.

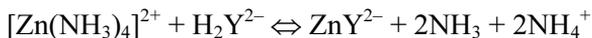
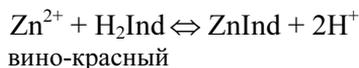
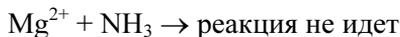
Кривая 3. Определяемое вещество А и реагент В поглощают излучение; продукт реакции АВ его не поглощает. Светопоглощение раствора уменьшается по мере того, как испытуемое вещество А вступает в реакцию и возрастает с увеличением избытка «окрашенного» реагента В.

Кривая 4. Продукт реакции АВ и реагент В поглощают излучение; определяемое вещество А его не поглощает. При этом продукт реакции АВ поглощает излучение больше, чем реагент В. Светопоглощение увеличивается по мере накопления в растворе «окрашенного» продукта реакции АВ. После точки эквивалентности излучение поглощает избыток реагента В; поглощение излучения реагентом В меньше, чем продуктом реакции АВ.

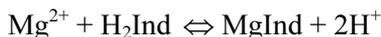
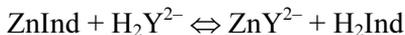
Кривая 5. Раздельное фотометрическое титрование Mg^{2+} и Zn^{2+} в их смеси раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохромового черного Т.



1-й этап титрования:



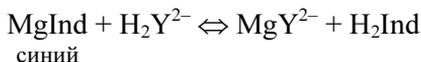
2-й этап титрования:



3-й этап титрования:



4-й этап титрования:



5-й этап титрования:



Задача 6. Определите константу диссоциации м-нитробензойной кислоты $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, если удельная электропроводность $0,012$ н. раствора ее в воде составляет $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Принять, что подвижность иона $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ равна $55,0$; подвижность H^+ равна 362 .

Решение:

Константа диссоциации слабого электролита рассчитывается по формуле:

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha},$$

где c – концентрация электролита; α – степень его диссоциации.

Степень диссоциации можно найти из соотношения:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty},$$

где λ – эквивалентная электропроводность раствора, λ_∞ – электропроводность бесконечно разбавленного раствора, определяемая подвижностью ионов.

Находим эквивалентную электропроводность:

$$\lambda = \alpha \frac{1000}{C} = 8,0 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1000}{0,012} = 66,67 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{экв}^{-1}$$

и электропроводность бесконечно разбавленного раствора:

$$\lambda_{\infty} = \lambda^0 \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \lambda^0 \text{H}^+ = 55 + 362 = 417.$$

Рассчитываем степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{66,67}{417} = 0,16$$

и вычисляем константу диссоциации миндальной кислоты:

$$K_a = \frac{0,16^2 \cdot 0,012}{1 - 0,16} = 3,66 \cdot 10^{-4}.$$

Вопросы для самоподготовки

1. Особенности строения молекулы органического аналитического реагента: функционально-аналитическая и аналитико-активная группировки (приведите примеры).

2. При помощи каких реакций можно доказать, что данное вещество является BaCO_3 ? (Уравнения реакций, условия их проведения, аналитические признаки продуктов реакции).

3. При помощи каких реакций можно доказать присутствие ионов Ni^{2+} в смеси: $\text{Al}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$? (Уравнения реакций, условия их проведения, аналитические признаки продуктов реакции).

4. Какие факторы влияют на интервал pH изменения окраски двухцветных кислотно-основных индикаторов?

5. Какой индикатор следует использовать при титровании раствора HCl раствором NaOH в присутствии NH_4Cl ? Ответ подтвердить расчетами.

6. По какой формуле рассчитывают титр стандартного раствора кислоты (HCl) по титру первичного стандарта вещества ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)?

7. Какому закону подчиняется соотношение между числом атомов в возбужденном и основном состояниях, находящихся в плазме разряда? Приведите математическое выражение.

8. Что понимают под разрешающей способностью спектрально-го прибора?

9. Определить процентное содержание железа в алюминиевом сплаве, если $\Delta S = 0$ соответствовала концентрации $C_{\text{Fe}}^0 = 1,70\%$, а для эталона с концентрацией $C_1 = 0,72\%$ $\Delta S_1 = -0,48$, $\Delta S_x = -0,24$.

10. Какие приемы используют в косвенных методах пламенно-фотометрических определений? Предложите метод пламенно-фотометрического определения алюминия, сульфат-, хлорид-ионов.

11. Зависимость формы выходных кривых от формы изотермы сорбции в колоночной хроматографии.

12. Основной закон хроматографии, описывающий удерживание в любом хроматографическом процессе.

13. На каком принципе основан метод атомно-абсорбционного анализа? Почему поглощение квантов света происходит в первую очередь для резонансных переходов?

14. Если аналитическая линия находится в ультрафиолетовой области спектра, то какой метод анализа является более чувствительным атомно-абсорбционный или -эмиссионный?

15. Сколько граммов PbO_2 выделится на аноде при электролизе нитрата свинца, если ток электролиза 0,15 А, время электролиза 40 мин.

Литература к главе 13

1. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрический методы анализа. М.: Дрофа, 2007. – 366 с.

2. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. М.: Дрофа, 2007.

3. *Гурецкий И.Я., Кузнецов В.В., Кузнецова Л.Б.* и др. Практикум по физико-химическим методам анализа: Учебное пособие / Под ред. Петрухина О.М. – М.: ООО «Путь»: ООО ИД «Альянс», 2006.

4. *Петрухин О.М.* Аналитическая химия. Химические методы анализа. М.: Химия, 1992.

5. *Петрухин О.М.* Физические и физико-химические методы анализа. М.: Химия, 2001.

6. *Сидоров В.И., Никифорова Т.П., Устинова Ю.В.* Физико-химические основы оценки состояния объектов недвижимости. М.: Издательство АСВ, 2010.

7. *Харитонов Ю.Я.* Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. М.: Высшая школа, 2005.

8. *Харитонов Ю.Я.* Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Высшая школа, 2005.

Приложение 1

Основные классы неорганических соединений

Как было отмечено выше, индивидуальные химические вещества могут быть простыми и сложными.

Все простые вещества можно разделить на металлы и неметаллы.

Граница между металлами и неметаллами размыта, между ними находятся полуметаллы (см. *рис. 1*).

металлы										неметаллы							
(H)														H	He		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac**	Ku	105	106	107	108	109	110								

La* – включает в себя еще 14 лантаноидов

Ac** – включает еще 14 актиноидов

Рис. 1. Металлы, неметаллы и полуметаллы в периодической таблице Д.И. Менделеева. Заштрихованы полуметаллы

Полуметаллы обладают свойствами как металлов, так и неметаллов. Например, серый мышьяк имеет металлический блеск и электрическую проводимость, хрупок, а желтый мышьяк имеет чисто неметаллические свойства.

Сложные неорганические вещества делят на классы, основные из которых оксиды, основания, кислоты и соли. Деление сложных веществ на классы основано на сходстве химических свойств.

Такая классификация является несовершенной. Так, например, в ней нет места для аммиака, соединений металлов с водородом, азотом, углеродом, фосфором и т.д., соединений неметаллов с другими неметаллами и т.д. *Оксидами* называются сложные вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород со степенью окисления 2-. Кислород образует оксиды со всеми элементами, кроме фтора, гелия, неона и аргона.

Н о м е н к л а т у р а. Названия *оксидов* элементов, имеющих одну степень окисления, составляются из двух слов: *оксид* + название элемента в родительном падеже. Например, MgO – *оксид* магния, CaO – *оксид* кальция.

Если элемент образует несколько оксидов с разными степенями окисления, то после названия элемента в скобках указывается его степень окисления римской цифрой: MnO – оксид марганца (II), Mn₂O₃ – оксид марганца (III).

Оксиды делят на солеобразующие и несолеобразующие. Из несолеобразующих оксидов (их немного) невозможно получить соли. Например, NO – оксид азота (II), SiO – оксид кремния (II), NO₂ – оксид азота (IV). Солеобразующие оксиды делят на основные, кислотные и амфотерные.

Основные оксиды - это оксиды металлов со степенью окисления +1, +2 и очень редко +3 (кроме амфотерных оксидов).

Основным оксидам соответствуют *основания*. Например, CaO – оксид кальция, FeO – оксид железа (II), CrO – оксид хрома (II), им соответствуют основания Ca(OH)₂, Fe(OH)₂, Cr(OH)₂.

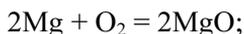
Кислотные оксиды – это оксиды неметаллов и оксиды металлов со степенью окисления больше +4. Этим оксидам соответствуют кислоты. Например, CO₂ – оксид углерода (IV), N₂O₅ – оксид азота (V), Mn₂O₇ – оксид марганца (VII). Этим оксидам соответствуют кислоты: H₂CO₃, HNO₃, HMnO₄.

Амфотерные оксиды – это оксиды, которые проявляют свойства основных и кислотных оксидов. Например, BeO, ZnO, Al₂O₃, SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Cr₂O₃, MnO₂, Sb₂O₃, Fe₂O₃ и др. Им соответствуют амфотерные гидроксиды: Al(OH)₃, Pb(OH)₂, Zn(OH)₂ и др. (см. ниже).

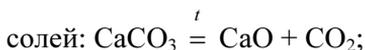
Получение основных оксидов

Основные оксиды можно получить:

а) при взаимодействии металлов с кислородом:

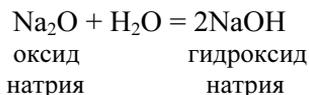
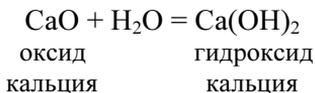


б) при разложении сложных веществ:

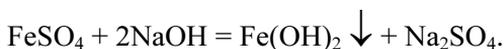
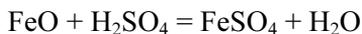


Химические свойства основных оксидов

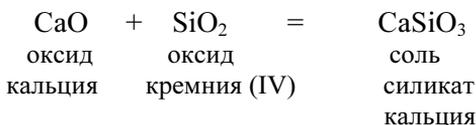
1. Оксиды, которым соответствуют растворимые (как хорошо, так и малорастворимые) в виде основания (щелочи), взаимодействуют с водой:



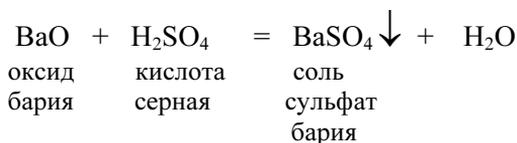
Основные оксиды многих металлов с водой не взаимодействуют, соответствующие им основания получают косвенным путем:



2. Основные оксиды взаимодействуют с кислотными оксидами, при этом образуются соли:



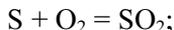
3. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами. При этом образуется соль и вода:



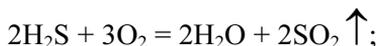
Получение кислотных оксидов

Кислотные оксиды можно получить:

а) при взаимодействии неметаллов с кислородом:



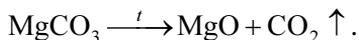
б) при взаимодействии сложных веществ с кислородом:



в) при разложении кислот:

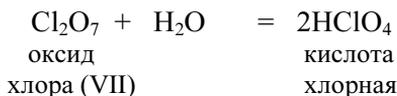
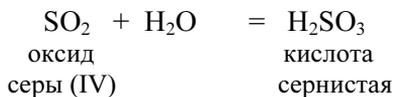


г) при разложении солей:

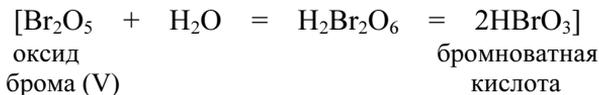


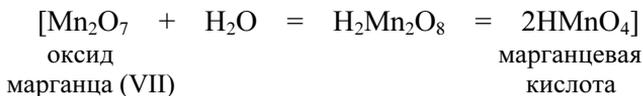
Химические свойства кислотных оксидов

1. Многие кислотные оксиды взаимодействуют с водой. При этом образуются кислоты:

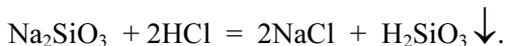
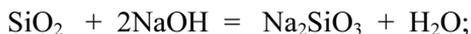


Формулу кислоты, соответствующей кислотному оксиду, можно найти, записав реакцию взаимодействия молекулы оксида с молекулой воды. Если индексы у атомов элементов, составляющих молекулу кислоты оказываются кратными какому-либо числу, то при записи ее простейшей формулы индексы сокращают на это число, а его записывают перед формулой кислоты



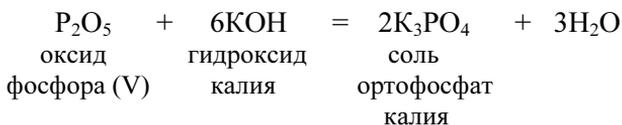
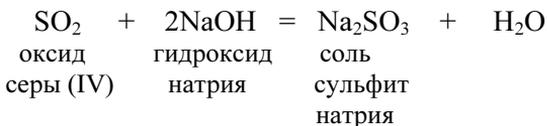


Некоторые кислотные оксиды не взаимодействуют с водой. Соответствующие им кислоты получают косвенным путем:

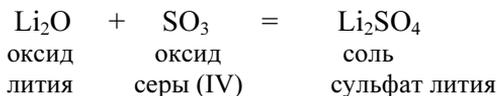
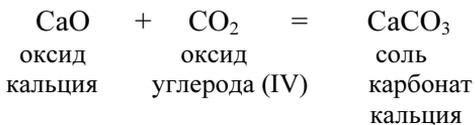


Следует отметить, что и в этом случае формулу кислоты и соответствующей соли можно установить по формуле оксида, если формально написать реакцию его взаимодействия с водой.

2. Кислотные оксиды взаимодействуют со щелочами. При этом образуется соль и вода.



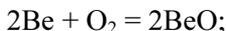
3. Кислотные и основные оксиды могут взаимодействовать между собой. При этом образуется соль.



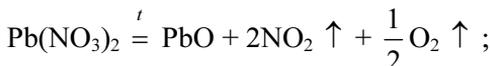
Получение амфотерных оксидов

Амфотерные оксиды можно получить:

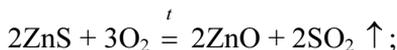
а) при взаимодействии простых веществ с кислородом:



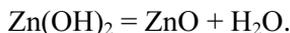
б) при разложении солей:



в) при взаимодействии сложных веществ с кислородом:

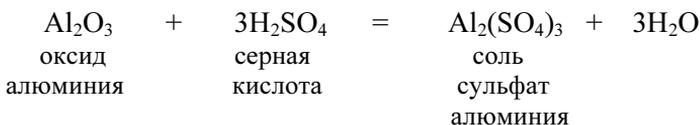
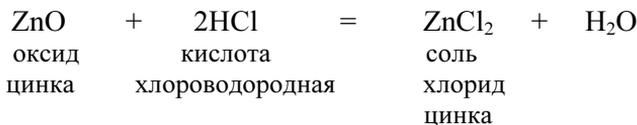


г) при разложении амфотерных гидроксидов:

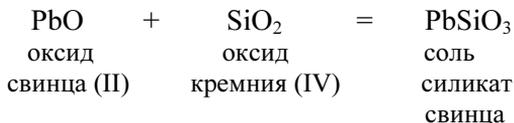


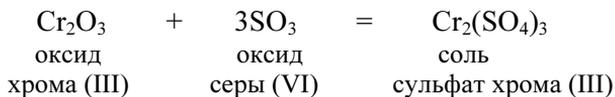
Химические свойства амфотерных оксидов

1. Амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотами, проявляя свойства основных оксидов.

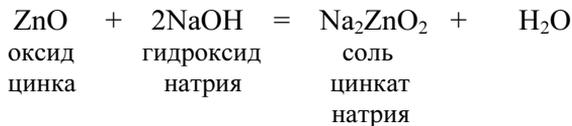


2. Амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотными оксидами, проявляя свойства основных оксидов.

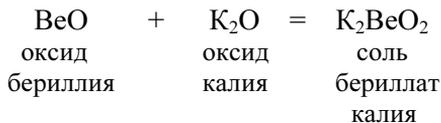
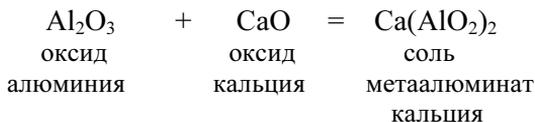




3. Амфотерные оксиды взаимодействуют со щелочами, проявляя свойства кислотных оксидов.



4. Амфотерные оксиды взаимодействуют с основными оксидами, проявляя свойства кислотных оксидов.



Получение несолеобразующих оксидов

Несолеобразующие оксиды можно получить:

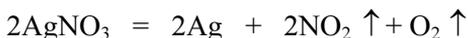
а) при взаимодействии простых веществ с кислородом:



б) при взаимодействии сложных веществ с кислородом:



в) разложением солей:



Основаниями называются вещества, которые состоят из атома металла и гидроксогрупп (ОН), которые могут замещаться на кислотные остатки. Их общая формула: $\text{Me}(\text{OH})_n$, где $n = 1, 2$ (реже 3, 4), Me^{n+} – ион металла. Например: NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Н о м е н к л а т у р а. Название основания составляется из слов – гидроксид и название металла в родительном падеже. Например, KOH – гидроксид калия, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ – гидроксид стронция. Если металл образует несколько гидроксидов, то указывают степень окисления металла в скобках. Например: $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – гидроксид марганца (II), $\text{Mn}(\text{OH})_3$ – гидроксид марганца (III).

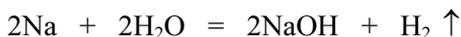
Число гидроксогрупп основания определяет его кислотность. Например: LiOH , KOH – однокислотные основания, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – двухкислотные основания, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$ – трехкислотные основания, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ – четырехкислотное основание.

Растворимые в воде основания называют щелочами. Например, KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Получение оснований

1. *Щелочи* получают:

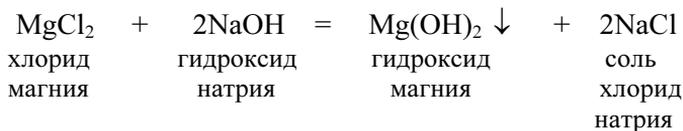
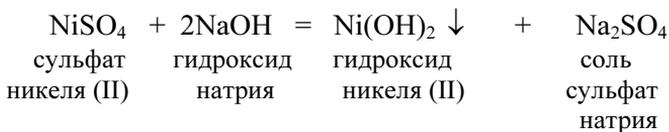
а) при взаимодействии щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



б) при взаимодействии оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с водой:

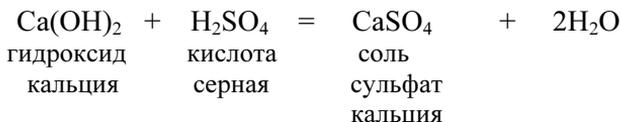
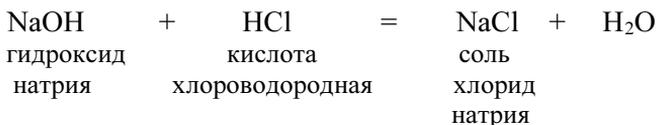


2. Нерастворимые в воде основания получают при взаимодействии водного раствора соли со щелочами:

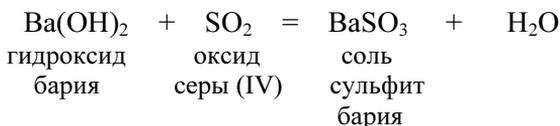
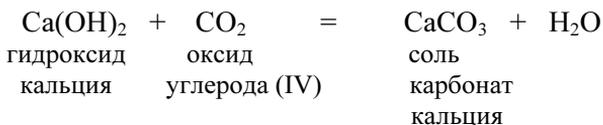


Химические свойства оснований

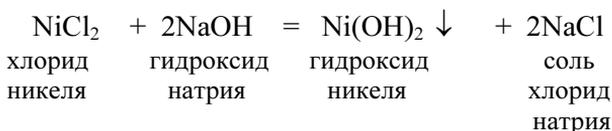
1. Основания взаимодействуют с кислотами. При этом образуются соль и вода. Реакция между основанием и кислотой называется реакцией солеобразования или реакцией нейтрализации.

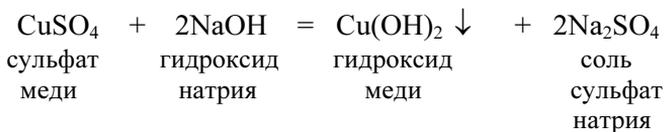


2. Щелочи взаимодействуют с кислотными оксидами. При этом образуется соль и вода:

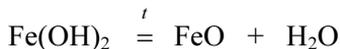


3. Щелочи взаимодействуют с некоторыми солями:





4. При нагревании в отсутствие воздуха некоторые основания разлагаются на оксид металла и воду.



*Кислотами*¹ называют соединения, в состав которых входят атомы водорода, способные замещаться атомами металлов.

Различают *бескислородные и кислородсодержащие кислоты*.

Бескислородными кислотами являются водные растворы некоторых водородных соединений элементов (неметаллов VI, VII группы периодической системы элементов: H_2S , H_2Se , HF , HCl , HBr , HI), а также HSCN и HCN .

Кислородсодержащие кислоты имеют общую формулу $\text{H}_x\text{Э O}_y$. Отрицательно заряженную составляющую молекулы называют кислотным остатком.

Для *бескислородных кислот*, приведенных выше, кислотные остатки: S^{-2} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- . Для кислородсодержащих кислот кислотный остаток – ЭO_y^{x-} . Например, для кислоты HNO_3 , кислотный остаток – NO_3^- .

Н о м е н к л а т у р а. Названия бескислородных кислот составляются, из названия неметалла кислотного остатка, связанного через букву «О» со словом водородная:

HF – фтороводородная кислота

HCl – хлороводородная кислота

HBr – бромоводородная кислота

HI – йодоводородная кислота

H_2S – сероводородная кислота

H_2Se – селеноводородная кислота

Названия кислородных кислот составляются из названия элемента с прибавлением окончаний -ная, -ая, если степень окисления элемента равна номеру группы. По мере понижения степени окисления суффиксы меняются в следующем порядке: -оватая, -истая, -оватистая, например:

¹Здесь разбираются крайне упрощенные толкования понятий «кислота» и «основание». Современная теория кислот и оснований трактует эти понятия намного шире.

HClO_4 – хлорная кислота

HClO_3 – хлорноватая кислота

HClO_2 – хлористая кислота

HClO – хлороватистая

В таблице на с. 367 приводятся названия кислот и соответствующих солей.

Число атомов водорода кислоты, способных замещаться атомами металла с образованием соли и воды, определяет основность кислоты:

HCl , HBr , HNO_3 – одноосновные кислоты,

H_2S , H_2SO_4 , H_2CO_3 – двухосновные кислоты,

H_3PO_4 , H_3AsO_4 – трехосновные кислоты.

Получение кислот

1. Кислородсодержащие кислоты можно получить взаимодействием кислотных оксидов с водой:



2. Бескислородные кислоты получают при растворении в воде водородных соединений элементов VI и VII групп:

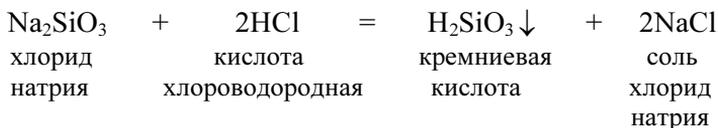
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ – хлороводород, раствор HCl в воде – хлороводородная кислота.

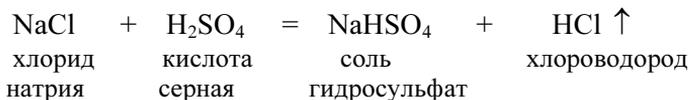
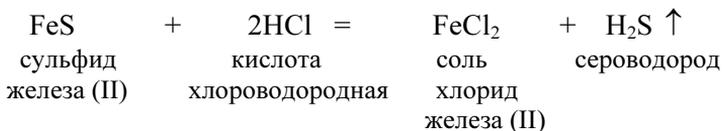
$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ – раствор I_2 в воде – йодоводородная кислота

Растворением сероводорода в воде получают кислоту.

$\text{H}_2 + \text{S} = \text{H}_2\text{S}$ – раствор H_2S в воде – сероводородная кислота.

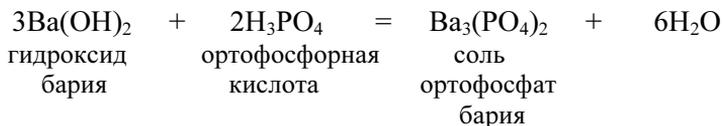
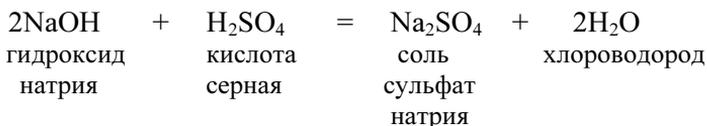
3. Бескислородные и кислородсодержащие кислоты получают при действии на их соли других кислот (более сильных или менее летучих), например:



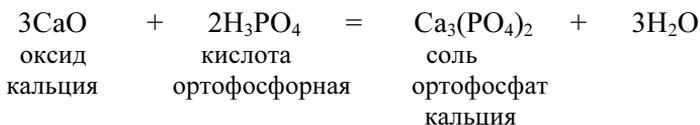
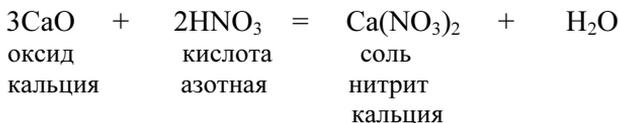


Химические свойства кислот

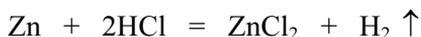
1. Кислоты взаимодействуют с основаниями. При этом образуется соль и вода:



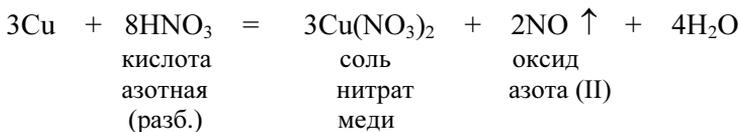
2. Кислоты взаимодействуют с основными оксидами. В результате образуется соль и вода:



3. Кислоты реагируют с металлами. Металлы, расположенные в ряду напряжений (в ряду стандартных электродных потенциалов) – прил. 4, левее водорода, вытесняют из кислот водород, а металлы, расположенные правее, не вытесняют его. Например:

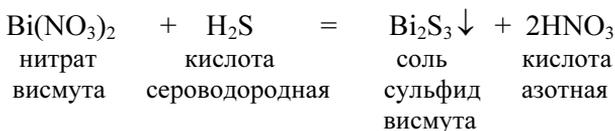
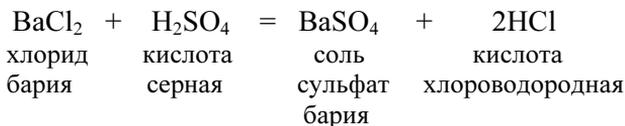


Следует отметить, что при взаимодействии металлов с азотной кислотой водород не выделяется, например:

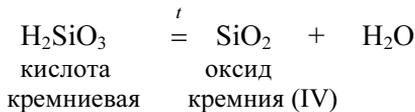
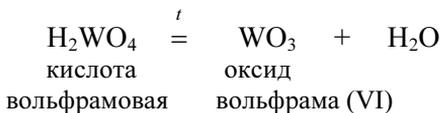


Так же сложно протекает взаимодействие металлов с концентрированной серной кислотой, что более подробно рассматривается в теме «Химические свойства металлов».

4. Кислоты взаимодействуют с солями:



5. При нагревании некоторые кислородосодержащие кислоты разлагаются на воду и кислотный оксид:



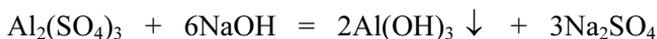
Если состав молекулы основания и кислородсодержащей кислоты соответствует общей формуле $\text{Э}(\text{OH})_n$, где Э – атомы некоторого элемента, а OH – гидроксогруппа, $n = 1 \dots 6$, то сложные вещества, состав которых выражается этой формулой, принято называть *гидроксидами*.

Форма *гидроксидов* $\text{Э}(\text{OH})_n$ называется ортоформой: при $n > 2$ гидроксид может находиться также в мета-форме, включающей кроме атомов Э и групп OH еще атомы кислорода O, например, $\text{Э}(\text{OH})_3$ и $\text{ЭO}(\text{OH})$, $\text{Э}(\text{OH})_4$ и $\text{ЭO}(\text{OH})_2$.

Гидроксиды делят на основания, кислоты и *амфотерные гидроксиды*. Гидроксиды можно формально рассматривать как продукты взаимодействия соответствующего оксида с водой.

Все основания находятся в ортоформе и для них $n = 1, 2$ (реже 3, 4). Большинство кислот находятся в мета-форме, причем атомы водорода в их формулах ставят на первое место, например, H_2SO_4 , HNO_3 и H_2CO_3 , а не $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, $\text{NO}_2(\text{OH})$ и $\text{CO}(\text{OH})_2$.

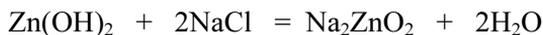
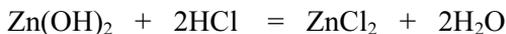
Ранее были рассмотрены способы получения и свойства оснований и кислот. Амфотерные гидроксиды могут быть получены действием щелочи на раствор соли металла или действием более сильной кислоты на соль кислоты, соответствующей амфотерному оксиду. Например, гидроксид алюминия можно получить, действуя щелочью на соли алюминия:



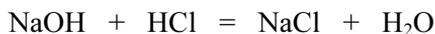
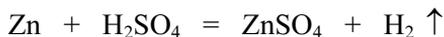
или кислотой на алюминаты:



Амфотерные гидроксиды могут взаимодействовать как с кислотами, так и с основаниями, что подтверждает их амфотерные свойства:

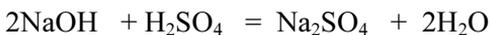


Соли – это продукты замещения водорода кислоты атомами металла или гидроксогрупп оснований кислотными остатками. Например:

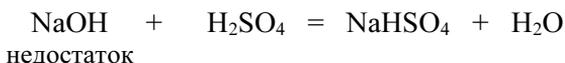
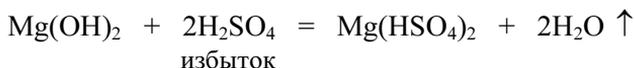


Различают следующие типы солей: средние, кислые, основные, двойные, комплексные.

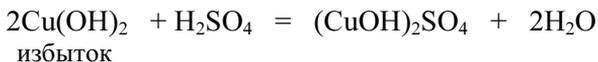
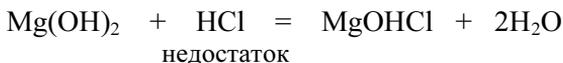
Средняя соль – это продукт полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла или гидроксогрупп в молекуле основания кислотными остатками. Например, Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – средние соли.



Кислая соль – продукт неполного замещения атомов водорода в молекуле многоосновной кислоты атомами металла. Например, NaHSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – кислые соли.



Основная соль – продукт неполного замещения гидроксо групп многокислотного основания кислотными остатками. Например, MgOHCl , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$.



Соли, образованные атомами разных металлов и одним и тем же кислотным остатком, называют *двойными солями*, например, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. Соли, образованные атомами одного металла и разными кислотными остатками, называют смешанными, например, $\text{CaCl}(\text{OCl})$.

Комплексные соли – это соли, в состав которых входят так называемые комплексные ионы. Последние обычно заключают в квадратные скобки. Например, соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – комплексная, так как в ее состав входит комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Составление формул солей. Можно считать, что соли состоят из остатков оснований и остатков кислот. При составлении формул солей необходимо помнить правило: абсолютная величина

произведения заряда остатка основания на число остатков основания равна абсолютной величине произведения заряда кислотного остатка на число кислотных остатков.

Для $K_x^m A_y^n$ $mx = ny$, где K – остаток основания; A – кислотный остаток; m – заряд остатка основания; n – заряд кислотного остатка; x – число остатков основания; y – число кислотных остатков. Например:

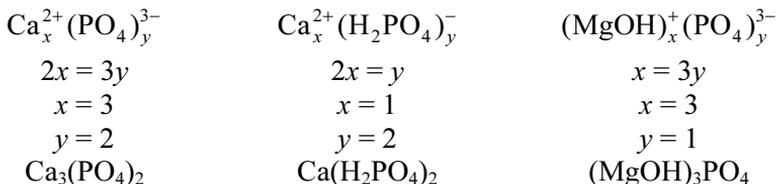


Таблица 1

Название кислот и соответствующих солей

Название кислоты	Формула	Кислотный остаток	Название солей
1	2	3	4
Азотная	HNO_3	NO_3^-	Нитраты
Азотистая	HNO_2	NO_2^-	Нитриты
Дифосфорная	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Дифосфаты
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Дихроматы
Кремниевая	H_2SiO_3	SiO_3^{2-}	Силикаты
Марганцовая	HMnO_4	MnO_4^-	Перманганаты
Марганцовистая	H_2MnO_4	MnO_4^{2-}	Манганаты
Мышьяковая	H_3AsO_4	AsO_4^{3-}	Арсенаты
Мышьяковистая	H_3AsO_3	AsO_3^{3-}	Арсениты
Серная	H_2SO_4	SO_4^{2-}	Сульфаты
Сернистая	H_2SO_3	SO_3^{2-}	Сульфиты
Селеновая	H_2SeO_4	SeO_4^{2-}	Селенаты
Угольная	H_2CO_3	CO_3^{2-}	Карбонаты
Фосфорная (мета-)	HPO_3	PO_3^-	Метафосфаты

1	2	3	4
Фосфорная (орто-)	H_3PO_4	PO_4^{3-}	Ортофосфаты
Хромовая	H_2CrO_4	CrO_4^{2-}	Хроматы
Хромистая (мета-)	HCrO_2	CrO_2^-	Хромиты
Хлорноватистая	HClO	ClO^-	Гипохлориты
Хлористая	HClO_2	ClO_2^-	Хлориты
Хлорноватая	HClO_3	ClO_3^-	Хлораты
Хлорная	HClO_4	ClO_4^-	Перхлораты
Сероводородная	H_2S	S^{2-}	Сульфиды
Фтороводородная	HF	F^-	Фториды
Хлороводородная	HCl	Cl^-	Хлориды
Бромоводородная	HBr	Br^-	Бромиды
Иодоводородная	HI	I^-	Иодиды

Н о м е н к л а т у р а. Названия средних солей состоят из названия кислотного остатка в именительном падеже и названия атомов металла в родительном падеже, после которого указывается степень окисления: MgCl_2 – хлорид магния, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – ортофосфат кальция, FeSO_4 – сульфат железа (II), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат железа (III). Названия кислот и соответствующих солей приведены выше в *табл. 1*.

Названия кислых солей образуют, добавляя к названию кислотного остатка приставку гидро- (или с соответствующим числительным): NaHSO_4 – гидросульфат натрия, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидроортофосфат кальция.

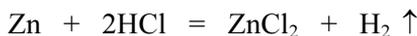
Названия основных солей образуют, добавляя к названию кислотного остатка приставку гидрокси-: $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ – гидроксисульфат алюминия, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигидроксихлорид алюминия.

Получение солей

1. При взаимодействии металла с неметаллом:



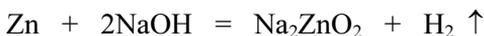
2. При взаимодействии металла с кислотами:



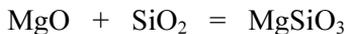
3. При взаимодействии металла с солями:



4. При взаимодействии металлов, оксиды которых амфотерны, со щелочами:



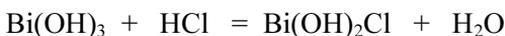
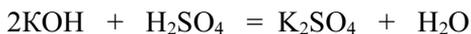
5. При взаимодействии основных оксидов с кислотными оксидами:



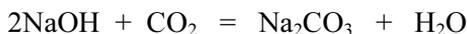
6. При взаимодействии основных оксидов с кислотами:



7. При взаимодействии оснований с кислотами:



8. При взаимодействии оснований с кислотными оксидами:



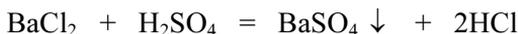
9. При взаимодействии щелочей с солями:



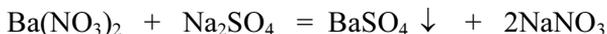
10. При взаимодействии щелочей с неметаллами:



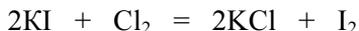
11. При взаимодействии солей с кислотами:



12. При взаимодействии солей между собой:



13. При взаимодействии солей с неметаллами:

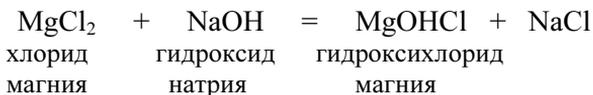
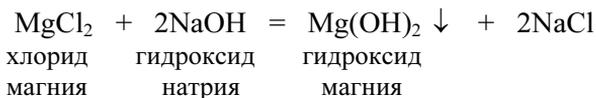


14. При взаимодействии солей с кислотными оксидами:

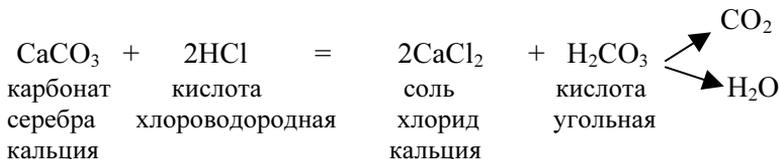
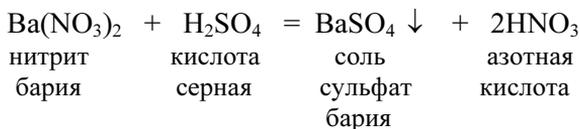


Химические свойства солей

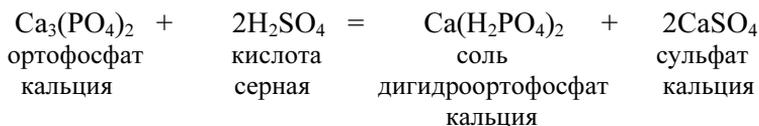
1. Некоторые соли реагируют со щелочами, если при этом образуется новая соль и новое основание или основная соль:



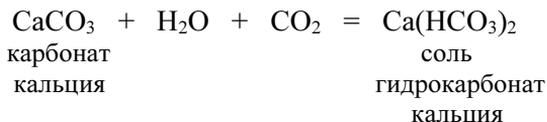
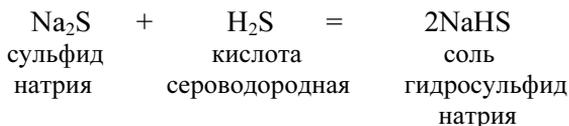
2. Соли взаимодействуют с кислотами. При этом образуются:
а) новая кислота и новая соль:



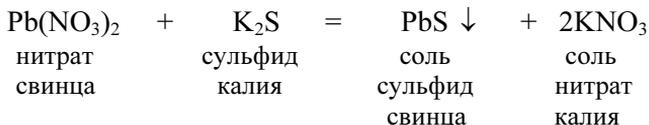
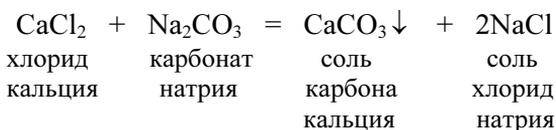
б) кислая и средняя соли:



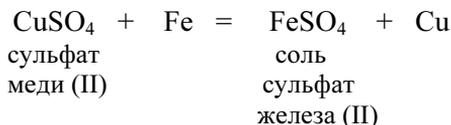
в) только кислая соль:



3. Соли могут взаимодействовать между собой. При этом образуются новые соли. Реакция обмена между растворами солей идет до конца, если в результате реакции образуется нерастворимая соль (см. прил. 4):



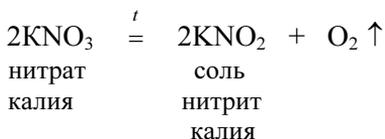
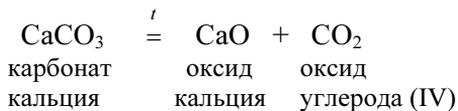
4. Соли могут взаимодействовать с металлами. При этом образуется новая соль и металл:



Каждый металл может вытеснить из растворов солей все металлы, стоящие в ряду напряжений (ряду стандартных электродных потенциалов) после него (см. прил. 5).

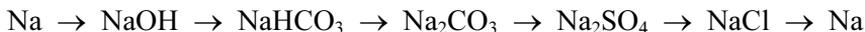
Металлы, расположенные слева от магния (К, Ва, Са, Na и др.) не используют для вытеснения металлов из растворов солей, так как эти металлы реагируют с водой.

5. Некоторые соли разлагаются при нагревании:



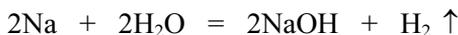
Примеры решения задач

Задача 1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Решение:

1. Натрий – щелочной металл, реагирует с водой, образуя гидроксид натрия:



2. При пропускании избытка оксида углерода (IV) через раствор гидроксида натрия можно получить гидрокарбонат натрия:



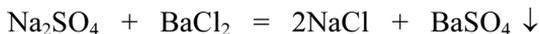
3. Карбонат натрия получается при нагревании гидрокарбоната натрия:



4. Сульфат натрия можно получить, действуя более сильной кислотой – серной на карбонат натрия:



5. Хлорид натрия можно получить, добавляя раствор хлорида бария к раствору сульфата натрия:



6. Чтобы получить металлический натрий, надо выделить хлорид натрия из раствора в твердом виде и провести электролиз его расплава. На катоде будет выделяться натрий:



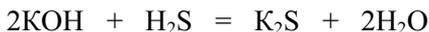
Задача 2. Напишите уравнения не менее трех реакций, при помощи которых можно получить сульфид калия.

Решение:

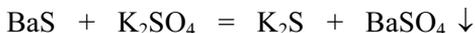
1. Сульфид калия можно получить при взаимодействии простых веществ – калия и серы:



2. Сульфид калия можно получить при взаимодействии гидроксида калия и сероводородной кислоты:



3. Сульфид калия образуется при взаимодействии раствора сульфида бария с сульфатом калия:

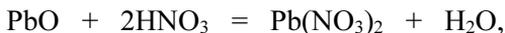


Задача 3. Напишите уравнения реакций, которые доказывают амфотерный характер оксида свинца (II).

Решение:

Для доказательства амфотерного характера оксида рассмотрим реакции, в которых это соединение проявляет основные и кислотные свойства:

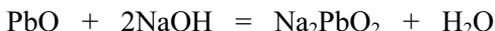
1. Оксид свинца (II) проявляет основные свойства при взаимодействии с растворами кислот, например:



а также с кислотными оксидами, например:



2. Оксид свинца взаимодействует со щелочами в расплаве:



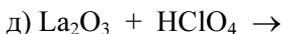
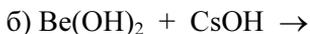
или в концентрированном водном растворе щелочи:



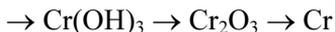
Это реакции, в которых оксид свинца (II) проявляет кислотные свойства.

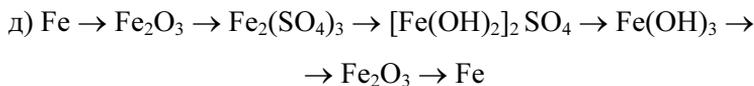
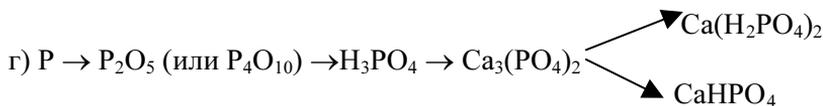
Вопросы для самоподготовки

1. Завершите уравнения реакций и уравняйте их:



2. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:





3. Напишите уравнения реакций, которые доказывают амфотерный характер:

- а) оксида цинка;
- б) оксида алюминия;
- в) гидроксида бериллия;
- г) гидроксида хрома (III);
- д) гидроксида алюминия.

4. Напишите уравнения всех известных Вам реакций, при помощи которых можно получить:

- а) CaCO_3 ;
- б) BaSO_4 ;
- в) CuS ;
- г) NaBr ;
- д) BaCO_3 .

5. Используя какой реагент, можно различить растворы:

- а) сульфата алюминия и сульфата магния;
- б) растворы серной и хлороводородной кислот;
- в) хлорида калия и карбоната калия;
- г) нитрата бария и нитрата висмута;
- д) нитрата калия и хлорида калия.

Литература к Приложению 1

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2009.

2. *Гузей Л.С., Кузнецов В.Н., Гузей А.С.* Общая химия: Учебник. М: Изд-во МГУ. 1999.

3. *Коровин Н.В.* Общая химия. М.: Высшая школа, 2009.

4. *Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А.* Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы. М.: Экзамен, 2000.

5. *Сидоров В.И., Платонова Е.Е., Никифорова Т.П.* Общая химия: Учебник. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010.

6. *Хаускрофт К., Констэбл Э.* Современный курс общей химии. М.: Мир, 2009.

Приложение 3

Относительные электроотрицательности по Л. Полингу

Период	Подгруппы														VII IA	VII A	VI A	VA	IV A	III A	II B	I B	VII B	VI B	V B	IV B	III B	II A	IA	VII IA					
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VI B	VII B	VIIIB	IB	II B	III B	IV B	VB	VI B																	VII B	VI A	VA	IV A	III A
1	(H)																																H 2,1	He	
2	Li 1,0	Be 1,6																															F 4,0	Ne	
3	Na 0,9	Mg 1,3																															Cl 3,0	Ar	
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,4	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,7	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6																						Br 2,8	Kr
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,3	Nb 1,6	Mo 2,2	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,3	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7																						I 2,5	Xe
6	Cs 0,8	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,3	Au 2,5	Hg 2,0																						At 2,5	Rn
7	Fr 0,9	Ra 0,9	Ac 1,1																																

*Величины электроотрицательности различны для элементов в различных степенях окисления (подробно см. 3-ю и 7-ю ссылки на с. 31).

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Pb ²⁺	Sr ²⁺	Cu ²⁺	
OH ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М
F ⁻	Р	М	Р	Р	Р	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
HS ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М
HSO ₃ ⁻	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М
HSO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
HPO ₄ ²⁻	Р	?	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М
H ₂ PO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
HCO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р - растворяется (> 1 г на 100 г H₂O) М - мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O) - не растворяется

- в водной среде разлагается ? - нет достоверных сведений о существовании соединений

Приложение 5

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований в водных растворах при 25 °С

I. Кислоты

Название соединения 1	Формула 2	K_a 3
Азотистая	HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Борная (орто) K_1 K_2 K_3	H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$ $1,8 \cdot 10^{-13}$ $1,6 \cdot 10^{-14}$
Бромноватая	HBrO_3	$2,0 \cdot 10^{-1}$
Бромноватистая	HBrO	$2,06 \cdot 10^{-9}$
Иодноватая	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$
Иодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$
Кремниевая K_1 K_2	H_2SiO_3	$2,2 \cdot 10^{-10}$ $1,6 \cdot 10^{-12}$
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая, орто K_1 K_2 K_3	H_3AsO_4	$5,6 \cdot 10^{-3}$ $1,05 \cdot 10^{-7}$ $3,89 \cdot 10^{-12}$
Мышьяковистая, орто K_1 K_2	H_3AsO_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$ $1,7 \cdot 10^{-14}$
Серная K_2	H_2SO_4	$1,15 \cdot 10^{-2}$
Сернистая K_1 K_2	H_2SO_3	$1,58 \cdot 10^{-2}$ $6,31 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная K_1 K_2	H_2S	$6 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-14}$
Синильная	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Угольная K_1 K_2	H_2CO_3	$4,45 \cdot 10^{-7}$ $4,69 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$

1	2	3
Фосфористая, орто K ₁ K ₂	H ₃ PO ₃	1,6 · 10 ⁻³ 6,3 · 10 ⁻⁷
Фосфорная, орто K ₁ K ₂ K ₃	H ₃ PO ₄	7,52 · 10 ⁻³ 6,31 · 10 ⁻⁸ 1,26 · 10 ⁻¹²
Фосфорная, пиро K ₁ K ₂ K ₃ K ₄	H ₄ P ₂ O ₇	1,4 · 10 ⁻¹ 1,1 · 10 ⁻² 2,1 · 10 ⁻⁷ 4,1 · 10 ⁻¹⁰
Фосфорноватистая	H ₃ PO ₂	7,9 · 10 ⁻²
Фтористоводородная	HF	6,61 · 10 ⁻⁴
Хлористая	HClO ₂	1,1 · 10 ⁻²
Хлорноватистая	HClO	5,01 · 10 ⁻⁸
Хлоруксусная	CH ₂ ClCOOH	1,38 · 10 ⁻³
Хромовая K ₁ K ₂	H ₂ CrO ₄	1,6 · 10 ⁻¹ 3,16 · 10 ⁻⁷
Циановая	HCNO	2,7 · 10 ⁻⁴
Щавелевая K ₁ K ₂	H ₂ C ₂ O ₄	5,6 · 10 ⁻² 5,4 · 10 ⁻⁵

II. Основания

Название	Формула	K _b
Аммония гидроксид	NH ₄ OH	1,76 · 10 ⁻⁵
Анилин	C ₆ H ₅ NH ₂ · H ₂ O	4,3 · 10 ⁻¹⁰
Бария гидроксид K ₂	Ba(OH) ₂	2,3 · 10 ⁻¹
Дифениламин	(C ₆ H ₅) ₂ NH · H ₂ O	6,2 · 10 ⁻¹⁴
Диэтиламин	(C ₂ H ₅) ₂ NH · H ₂ O	1,2 · 10 ⁻³
Пиридин	C ₅ H ₅ N · H ₂ O	1,5 · 10 ⁻⁹
Свинца гидроксид K ₁ K ₂	Pb(OH) ₂	9,6 · 10 ⁻⁴ 3,0 · 10 ⁻⁸
Фенилгидразин	C ₆ H ₅ NHNH ₂ · H ₂ O	1,6 · 10 ⁻⁹
Хинолин	C ₉ H ₇ N · H ₂ O	8,7 · 10 ⁻¹⁰
Этилендиамин K ₁ K ₂	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ · H ₂ O	1,15 · 10 ⁻⁴ 9,8 · 10 ⁻⁸

Приложение 6

Ряд стандартных электродных потенциалов при 25 °С

Равновесная электродная реакция	E° , В	Равновесная электродная реакция	E° , В
$Au^{3+} + 3\bar{e} = Au$	1,50	$Ga^{3+} + 3\bar{e} = Ga$	-0,53
$Pt^{2+} + 2\bar{e} = Pt$	≈ 2	$Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr$	-0,74
$Pd^{2+} + 2\bar{e} = Pd$	0,987	$Cr^{2+} + 2\bar{e} = Cr$	-0,91
$Hg^{2+} + 2\bar{e} = Hg$	0,854	$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	-0,763
$Ag^{+} + \bar{e} = Ag$	0,800	$Nb^{3+} + 3\bar{e} = Nb$	-1,1
$Hg_2^{2+} + 2\bar{e} = Hg$	0,789	$Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn$	-1,18
$Cu^{+} + \bar{e} = Cu$	0,521	$Zr^{4+} + 4\bar{e} = Zr$	-1,53
$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	0,338	$Ti^{2+} + 2\bar{e} = Ti$	-1,63
$2H^{+} + 2\bar{e} = H_2$	0,000	$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	-1,66
$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	-0,126	$Hf^{4+} + 4\bar{e} = Hf$	-1,70
$Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$	-0,136	$V^{3+} + 3\bar{e} = V$	-1,80
$Mo^{3+} + 3\bar{e} = Mo$	$\approx -0,2$	$Be^{2+} + 2\bar{e} = Be$	-1,85
$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	-0,250	$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	-2,37
$Co^{2+} + 2\bar{e} = Co$	-0,277	$Na^{+} + \bar{e} = Na$	-2,71
$Ti^{+} + \bar{e} = Ti$	-0,336	$Ca^{2+} + 2\bar{e} = Ca$	-2,87
$In^{3+} + 3\bar{e} = In$	-0,342	$K^{+} + \bar{e} = K$	-2,93
$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	-0,403	$Li^{+} + \bar{e} = Li$	-3,05
$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	-0,440		

Приложение 7

Качественные реакции на катионы и анионы

1	2	3	4	5
Определяемый ион	Реактив	Уравнение реакции	Условия проведения реакции	Аналитический эффект и свойства аналитической формы
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА КАТИОНЫ				
NH_4^+	NaOH	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}$		Покраснение бесцветной фенолфталеиновой бумаги, смоченной водой
	Реактив Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$	$\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{K}_2[\text{HgI}_4] + 4\text{KOH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow[\text{OHg}_2\text{NH}_2] + 7\text{KI} + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$	Отсутствие катионов, образующих окрашенные гидроксиды	В присутствии солей аммония образуется характерный красно-бурый осадок. Малые количества солей аммония дают желто-оранжевое или желтое окрашивание.
K^+	$\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$	$2\text{KCl} + \text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{NaCl}$	Отсутствие мешающих ионов NH_4^+	Черный осадок гексанитрокупрата (II) калия-свинца; кристаллы осадка имеют кубическую форму

1	2	3	4	5
K ⁺	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + \text{CH}_3\text{COOH}$	$2\text{KCl} + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \rightarrow$ $\rightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{NaCl}$	<p>Слабо кислая среда (pH = 3..5), отсутствие ионов NH₄⁺, сильных окислителей и восстановителей</p>	<p>Кристаллический желтый осадок, заметно растворимый в воде и склонный к образованию пересыщенных растворов; нерастворим в уксусной кислоте, горячей воде; растворяется в сильных кислотах (образование нестойкой H₃[Co(NO₂)₆]); в щелочах разлагается с выделением Co(OH)₃ бурого цвета:</p> $(\text{K}^+) + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 3\text{OH}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow + 6\text{NaNO}_2$
Ca ²⁺	<p>NaOH</p> <p>H₂SO₄</p>	$\text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{NaCl} + \downarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$	<p>Микрокристаллическая</p>	<p>Белый осадок, заметно растворимый в воде</p> <p>Образование белых иглоподобных кристаллов, слабо растворимых в воде</p>

1	2	3	4	5
Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$	Начинать лучше при $\text{pH} < 7$ в растворе, подкисленном уксусной кислотой; оканчивать – при $\text{pH} = 6-6,5$ или даже несколько больше 7 (в слабо аммиачной среде)	Белый кристаллический осадок, нерастворимый в уксусной кислоте и растворе аммиака и растворимый в растворах сильных кислот (соляной, азотной): $\text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
	Окрашивание пламени			Кирпично-красный цвет пламени
	NaOH	$\text{BaCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{NaCl} + \downarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$		Белый осадок, заметно растворимый в воде
Ba^{2+}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 +$ $+ \text{CH}_3\text{COONa}$	$2\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow 2\text{BaCrO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{HCl}$ $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}^+$	$\text{pH} = 3-5$	Желтый кристаллический осадок, растворимый в сильных кислотах, но нерастворимый в разбавленной уксусной кислоте: $\text{BaCrO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{CrO}_4$

1	2	3	4	5
Zn^{2+}	NaOH	$ZnCl_2 + 2NaOH \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow Zn(OH)_2 + 2NaCl$	Медленное прибавление щелочи	<p>Белый осадок, растворяется в кислотах, щелочах, аммиаке, NH_4Cl:</p> $Zn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$ $Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow$ $\rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$ $Zn(OH)_2 + 2NH_4OH \rightarrow$ $\rightarrow [Zn(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$ $Zn(OH)_2 + NH_4Cl \rightarrow$ $\rightarrow ZnCl_2 + NH_4OH$
	NH_4OH	$ZnCl_2 + 3NH_4OH \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow Zn(OH)_2 + 2NH_4Cl$	Осторожное добавление аммиака	Белый осадок, растворяется в избытке реактива

1	2	3	4	5
Zn ²⁺	(NH ₄) ₂ S	ZnCl ₂ + (NH ₄) ₂ S → → ↓ZnS + 2NH ₄ Cl	рН > 2; при рН = 2 отсутствуют окислители; ионов Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺	Белый осадок, не растворяется в уксусной кислоте, растворяется в кислотах и щелочах: ZnS + 2HCl → ZnCl ₂ + H ₂ S ZnS + 2NaOH → → Na ₂ S + Zn(OH) ₂ ↓
	K ₂ [Hg(SCN) ₄]	ZnCl ₂ + K ₂ [Hg(SCN) ₄] → → ↓Zn[Hg(SCN) ₄] + 2KCl	Микрокристаллоскопическая; рН ≈ 7; отсутствие окислителей	Выпадение кристаллов в виде кристов и дендридов в уксусной среде или в виде неравносторонних треугольников и клиньев (в минеральной среде)
Al ³⁺	K ₄ [Fe(CN) ₆]	3ZnCl ₂ + 2K ₄ [Fe(CN) ₆] → → ↓Zn ₃ K ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ + 6KCl	рН ≤ 7; отсутствие катионов III аналитической группы, кроме Al ³⁺ и Cr ³⁺	Белый осадок, не растворяется, но растворяется в едких щелочах с образованием цинката
	NaOH	AlCl ₃ + 3NaOH → → ↓Al(OH) ₃ + 3NaCl	Осторожное прибавление щелочи до рН = 5	Белый студенистый осадок, растворяется в кислотах и щелочах: Al(OH) ₃ + 3HCl → AlCl ₃ + 3H ₂ O Al(OH) ₃ + NaOH → → NaAlO ₂ + 2H ₂ O

1	2	3	4	5
	NH ₄ OH	$\text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$	<p>pH ≥ 4,1; отсутствие катионов III аналитической группы и др., образующих с NH₃ осадки</p>	<p>Белый осадок, осаждеию благоприятствует NH₄Cl</p>
	(NH ₄) ₂ S	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \downarrow \text{Al}(\text{OH})_3$		<p>Белый осадок</p>
Al ³⁺	Ализарин	$\text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} +$ $+ \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2 \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Al}(\text{OH})_2\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH}) +$ $+ 3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	<p>pH = 5</p>	<p>Ярко-красный осадок – «ализарин-алюминиевый лак», нерастворимый в разбавленной уксусной кислоте</p>
	Na ₂ HPO ₄ + + CH ₃ COOH	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3 + 6\text{NaCl}$ $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3 + 3\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$		<p>Белый осадок, растворимый в минеральных кислотах и в уксусной кислоте</p>

1	2	3	4	5
Mn ²⁺	NaOH	$\text{MnCl}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$	<p>pH = 9–10; отсутствие S²⁻</p>	<p>Белый осадок, растворимый в кислотах, но не растворимый в щелочах:</p> $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow$ $\rightarrow \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Осадок Mn(OH)₂ кислородом воздуха постепенно окисляется до бурого оксида-гидроксида марганца (IV) MnO(OH)₂:</p> $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}(\text{OH})_2$
	NH ₄ OH	$\text{MnCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$		То же
	(NH ₄) ₂ S	$\text{MnCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{MnS} + \text{NH}_4\text{Cl}$		Осадок телесного цвета, растворяется в минеральных кислотах
	PbO ₂ + HNO ₃	$2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{PbO}_2 + 6\text{HNO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{HMnO}_4 + 5\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>t°, 6 н. р-р HNO₃</p>	Окрашивание раствора в фиолетово-красный цвет
	H ₂ O ₂ + NaOH	$\text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{MnO}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	<p>pH = 9–10; отсутствие S²⁻</p>	Осадок бурого цвета

1	2	3	4	5
Fe ²⁺	NaOH	$\text{FeCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Fe(OH)}_2 + 2\text{NaCl}$		<p>Осадок, который в обычных условиях на воздухе имеет грязно-зеленоватый цвет; в результате частичного окисления:</p> $4\text{Fe(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} =$ $= 4\text{Fe(OH)}_3 \downarrow$ <p>образуется бурый осадок</p>
	NH ₄ OH	$\text{FeCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Fe(OH)}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$		То же
	(NH ₄) ₂ S	$\text{FeCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{FeS} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$		Черный осадок, растворяется в минеральных кислотах
	K ₃ [Fe(CN) ₆]	$\text{FeCl}_2 + \text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6] \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{K}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6] + 2\text{KCl}$	pH = 2; отсутствие окислителей и восстановителей	Синий осадок
Fe ³⁺	NaOH	$\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Fe(OH)}_3 + 3\text{NaCl}$	pH ≥ 3	<p>Бурый осадок, растворяется в кислотах:</p> $\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

1	2	3	4	5
	NH_4OH	$\text{FeCl}_3 + 3 \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$	Отсутствие комплексообразующих веществ	Бурый осадок, растворяется в кислотах: $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$2\text{FeCl}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow 2\text{FeS} + 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{S}$		Черный осадок, растворяется в минеральных кислотах
Fe^{3+}	NH_4SCN	$\text{FeCl}_3 + 3 \text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$	pH = 2; отсутствие нитрит-ионов; окислителей, окисляющих SCN^- , и восстановителей, восстанавливающих SCN^- и Fe^{3+}	Интенсивное темно-красное окрашивание за счет образования $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{KCl}$	pH = 2; отсутствие окислителей, окисляющих $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и восстанавливающих Fe^{3+}	Темно-синий осадок (берлинская лазурь)

1	2	3	4	5
Ni^{2+}	NaOH	$\text{NiSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow$ $\downarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$		Зеленый осадок, растворимый в кислотах, аммиаке и солях аммония: $\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow$ $\rightarrow \text{NiCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni(OH)}_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
	NH_4OH	$\text{NiSO}_4 + 6\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$		Синее окрашивание раствора
	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{NiS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		Черный осадок, не растворяется в разбавленной HCl
	ДМГ	$\text{NiSO}_4 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow [\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2] +$ $+ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	pH = 8; отсутствие ионов Fe^{2+} , Fe^{3+}	Красный осадок

1	2	3	4	5
Co ²⁺	NaOH	$\text{CoCl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{CoOHCl} + \text{NaCl} \quad \text{CoOHCl} +$ $+ 2\text{NaOH} \rightarrow \downarrow \text{Co(OH)}_2 + 2\text{NaCl}$ $4\text{Co(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow 4\text{Co(OH)}_3$		Синий осадок основной соли CoOHCl; при дальнейшем добавлении щелочи, нагревании или длительном выдерживании синий осадок превращается розовый осадок Co(OH) ₂ , который при стоянии на воздухе постепенно окисляется до Co(OH) ₃ темно-бурого цвета
	NH ₄ OH	$\text{CoCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{CoOHCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{CoOHCl} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$		Синий осадок основной соли CoOHCl; при дальнейшем добавлении NH ₄ OH осадок растворяется с образованием комплексного соединения грязно-желтого цвета [Co(NH ₃) ₆] ²⁺
	(NH ₄) ₂ S	$\text{CoCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{CoS} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$		
	NH ₄ SCN + амилловый спирт	$\text{CoCl}_2 + \text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow$ $\rightarrow (\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4] + 2\text{NH}_4\text{Cl}$	pH = 4-5; отсутствие Fe ³⁺	Ярко-синий раствор комплексного соединения

1	2	3	4	5
Cu ²⁺	NaOH	$\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$		<p>Голубой осадок, который при нагревании постепенно чернеет:</p> $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>Растворяется в аммиаке, щелочах, кислотах</p>
	NH ₄ OH	$2\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow (\text{CuOH})_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4 + 8\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 +$ $+ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	<p>pH ≥ 9; отсутствие ионов Ni²⁺ и Co²⁺</p>	<p>Зеленоватого-голубой осадок, легко растворимый в минеральных кислотах и избытке реагента. Затем интенсивное темное-синее окрашивание раствора</p>
	(NH ₄) ₂ S	$\text{CuSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{CuS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		<p>Черный осадок, растворяется в HNO₃</p>
	K ₄ [Fe(CN) ₆]	$\text{CuSO}_4 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_2\text{SO}_4$	<p>pH ≤ 7</p>	<p>Красно-бурый осадок, растворимый в аммиаке</p>
	Fe – металл.	$\text{CuSO}_4 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \downarrow \text{Cu}$		<p>Красный осадок на поверхности металлического железа; обесцвечивание раствора</p>

1	2	3	4	5
	NaOH	$\text{PbSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Pb(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$		Белый осадок, растворяется в щелочах: $\text{Pb(OH)}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	NH ₄ OH	$\text{PbSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Pb(OH)}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		Белый осадок, растворяется в щелочах: $\text{Pb(OH)}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Pb ²⁺	(NH ₄) ₂ S	$\text{PbSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{PbS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		Черный осадок, растворяется в HNO ₃
	KI	$\text{Pb(NO}_3)_2 + \text{KI} \rightarrow \downarrow \text{PbI}_2 + 2\text{KNO}_3$	pH < 7	Золотисто-желтый осадок, растворяется в горячей воде, избытке реактива и уксусной кислоте.
	K ₂ CrO ₄ (K ₂ Cr ₂ O ₇)	$\text{Pb(NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{PbCrO}_4 + \text{KNO}_3$	Слабокислая среда (в присутствии CH ₃ COOH); отсутствие Ва ²⁺ , Hg ²⁺ , Вг ³⁺ и восстановителей	Желтый осадок, растворимый в азотной кислоте и едких щелочах: $\text{PbCrO}_4 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Pb(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{CrO}_4$ $\text{PbCrO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Pb(OH)}_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{CrO}_4$

1	2	3	4	5
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА АНИОНЫ				
Cl^-	$\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$	$\text{KCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \downarrow \text{AgCl} + \text{KNO}_3$	Азотнокислая среда; отсутствие CN^- , SCN^-	Белый творожистый осадок, растворимый в растворах аммиака, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, KCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с образованием комплексных ионов; не растворяется в кислотах.
NO_3^-	BaCl_2	$\text{KNO}_3 + \text{BaCl}_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{KCl} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	–	Осадок не образуется.
	дифениламин (раствор в конц. H_2SO_4)		Отсутствие NO_2^- , сильных окислителей и восстановителей	Синее окрашивание
SO_4^{2-}	AgNO_3	$\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{KNO}_3$	–	Осадок не образуется
	$\text{BaCl}_2 + \text{HCl}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \downarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{KCl}$	$\text{pH} < 7$, отсутствие ионов, содержащих серу	Белый кристаллический осадок, нерастворимый в HCl
CO_3^{2-}	AgNO_3	$\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{KNO}_3$		Белый осадок, растворимый в минеральных и органических кислотах

1	2	3	4	5
CO ₃ ²⁻	BaCl ₂	K ₂ CO ₃ + BaCl ₂ → ↓BaCO ₃ + 2KCl		Белый осадок, растворимый в минеральных и органических кислотах
	в двурогой пробирке с HCl и Ba(OH) ₂	MgCO ₃ + 2HCl → → MgCl ₂ + H ₂ O + CO ₂ ↑ Ba(OH) ₂ + CO ₂ → ↓BaCO ₃ + H ₂ O K ₃ PO ₄ + 3AgNO ₃ → → ↓Ag ₃ PO ₄ + 3KNO ₃	pH < 7; отсутствие SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	Выделение бесцветного газа без запаха; помутнение баритовой воды
	AgNO ₃	2K ₃ PO ₄ + 3BaCl ₂ → → ↓Ba ₃ (PO ₄) ₂ + 6KCl		Желтый осадок, растворимый в минеральных и органических кислотах
PO ₄ ³⁻	BaCl ₂			Белый осадок, растворимый в минеральных и органических кислотах
	(NH ₄) ₂ MoO ₄ + + HNO ₃	H ₃ PO ₄ + 12(NH ₄) ₂ MoO ₄ + + 21HNO ₃ → → ↓(NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ · 2H ₂ O + + 21NH ₄ NO ₃ + 10H ₂ O	pH < 1; отсутствие арсенатов, восставителей и HCl	Желтый осадок, легко растворимый в водном растворе аммиака: (NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ · 2H ₂ O + + 24NH ₃ → (NH ₄) ₃ PO ₄ + + 12(NH ₄) ₂ MoO ₄ + 10H ₂ O

Оглавление

Введение	3
Литература к введению	6
РАЗДЕЛ 1. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА	7
Глава 1. Строение атома и периодическая система элементов Д.И. Менделеева	7
1.1. Модели строения атомов	7
1.2. Квантовые числа	12
1.3. Электронные конфигурации атомов	16
1.4. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева	17
Примеры решения задач	18
Вопросы для самоподготовки	20
Литература к главе	20
Глава 2. Химическая связь и строение молекул	21
2.1. Понятие химической связи. Основные характеристики	21
2.2. Механизм образования связи на основе представления о строении атомов	24
2.3. Ковалентная связь. Методы валентных связей и молекулярных орбиталей	25
Примеры решения задач	40
Вопросы для самоподготовки	40
Литература к главе 2	41
Глава 3. Взаимодействие между молекулами	42
3.1. Взаимодействие между молекулами. Силы Ван-дер-Ваальса	42
3.2. Водородная связь	44
3.3. Комплексные соединения	45
Литература к главе 3	52
Глава 4. Взаимодействие между частицами веществ в химических системах. Агрегатное состояние вещества	54
4.1. Химические системы	54

4.2. Газовые и жидкие системы	54
4.3. Твердые системы	56
Литература к главе 4	62

РАЗДЕЛ 2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

63

Глава 5. Энергетика химических реакций. Элементы химической термодинамики

63

5.1. Энергетические эффекты химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия	63
5.2. Термохимия. Закон Гесса	67
5.3. Второй закон термодинамики. Понятие об энтропии и энергии Гиббса	69
Примеры решения задач	71
Вопросы для самоподготовки	72
Литература к главе 5	72

Глава 6. Химическая кинетика и равновесие

73

6.1. Скорость химической реакции, влияние на нее различных факторов	73
6.2. Энергия активации химических процессов	78
6.3. Скорость гетерогенных процессов	81
6.4. Катализ гомогенный и гетерогенный, биокатализ. Механизмы каталитических реакций	82
6.5. Химическое равновесие	86
6.6. Смещение химического равновесия	88
Примеры решения задач	89
Вопросы для самоподготовки	93
Литература к главе 6	93

Глава 7. Вода

95

7.1. Строение и свойства	96
7.2. Жесткость воды	106
Примеры решения задач	109
Вопросы для самоподготовки	111
Литература к главе 7	111

РАЗДЕЛ 3. РАСТВОРЫ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

112

Глава 8. Общие свойства растворов	112
8.1. Общая характеристика растворов. Физические и химические процессы при растворении.....	112
8.2. Способы выражения концентрации растворов	116
8.3. Понятие об идеальных растворах. Коллигативные свойства растворов.....	117
8.4. Свойства растворов неэлектролитов.....	118
8.5. Электролит и электролитическая диссоциация	122
8.6. Ионные уравнения реакций	131
8.7. Гидролиз солей	138
8.8. Коллоидные растворы.....	147
Примеры решения задач	162
Вопросы для самоподготовки	166
Литература к главе 8	168

РАЗДЕЛ 4. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

Глава 9. Химия металлов	169
9.1. Общие свойства металлов.....	169
9.2. <i>s</i> -Металлы. Свойства.....	188
9.3. Химия некоторых <i>p</i> -металлов	193
9.4. Химия некоторых <i>d</i> -металлов	197
Примеры решения задач	202
Вопросы для самоподготовки	205
Литература к главе 9	207

Глава 10. Основы электрохимии. Коррозия металлов	208
10.1. Основные электрохимические понятия	208
10.2. Коррозия, определения и виды коррозионных разрушений	220
10.3. Химическая и электрохимическая коррозия	223
10.4. Защита от коррозии	229
Примеры решения задач	239
Вопросы для самоподготовки	241
Литература к главе 10	241

Глава 11. Основы химии вяжущих	242
11.1. Понятие «вяжущие», их классификация	242
11.2. Минеральные вяжущие. Воздушные вяжущие.....	243
11.3. Кислотоупорные вяжущие. Щелочно-силикатные вяжущие	252

11.4. Вяжущие автоклавного твердения	253
11.5. Гидравлические вяжущие	253
11.6. Коррозия цементного камня и бетона	264
Вопросы для самоподготовки	267
Литература к главе 11	268

Глава 12. Органические высокомолекулярные соединения – как основа органических вяжущих

12.1. Основы органической химии.....	269
12.2. Полимеры. Методы получения, строение, свойства и применение	293
Примеры решения задач	323
Вопросы для самоподготовки	325
Литература к главе 12	327

Глава 13. Химические и физико-химические методы исследований состава и стойкости материалов

13.1. Качественный химический анализ.....	328
13.2. Количественный химический анализ	336
13.2.1. Титриметрические методы анализа	336
13.2.2. Гравиметрический метод анализа.....	344
13.3. Физико-химические методы анализа.....	345
13.3.1. Спектральные и оптические методы анализа	346
13.3.2. Электронно-микроскопические исследования	358
13.3.3. Термические методы анализа.....	361
13.3.4. Хроматография.....	368
13.3.5. Электрохимические методы анализа	377
Примеры решения задач	383
Вопросы для самоподготовки	389
Литература к главе 13	390

Приложение 1	391
Приложение 2	415
Приложение 3	416
Приложение 4	417
Приложение 5	418
Приложение 6	420
Приложение 7	421

Учебное издание

Вячеслав Иванович Сидоров
Юлия Валерьевна Устинова
Тамара Павловна Никифорова

ОБЩАЯ ХИМИЯ

**Под редакцией профессора,
доктора химических наук В.И. Сидорова**

Компьютерная верстка: *Е.В. Орлов*
Редактор: *В.Ш. Мерзлякова*
Дизайн обложки: *Н.С. Романова*

Лицензия ЛР № 0716188 от 01.04.98.
Подписано к печати 20.05.14. Формат 60х90/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.

Усл. 27,5 п.л. Заказ №

Издательство Ассоциации строительных вузов (АСВ)
129337, Москва, Ярославское шоссе, 26, отдел реализации – оф. 511
тел., факс: (499)183-56-83, e-mail: iasv@mgsu.ru, <http://www.iasv.ru/>