

И.А. АНКУДИМОВА

ХИМИЯ

• ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ •

Министерство образования и науки Российской Федерации
ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

И.А. АНКУДИМОВА

ХИМИЯ

Учебное пособие



Тамбов
Издательство ТГТУ
2006

УДК 54(075)
ББК Г 1я73-1
А679

Рецензент
Кандидат химических наук, доцент,
преподаватель высшей категории
Тамбовского областного государственного образовательного учреждения –
образовательной школы-интерната
"Политехнический лицей-интернат ТГТУ"
Б.И. Исаева

та, 2006. – 124 с. 130 экз. ISBN 5-8265-0470-6.

Учебное пособие содержит теоретический материал по основным разделам курса общей и неорганической химии. Представлен необходимый теоретический материал для защиты лабораторных работ и подготовке к экзамену. Предназначено для студентов 1 курса дневной и заочной форм обучения.

УДК 54(075)
ББК Г 1я73-1

ISBN 5-8265-0470-6

© ГОУ ВПО "Тамбовский государственный
технический университет" (ТГТУ), 2006

Учебное издание

АНКУДИМОВА Ирина Александровна

ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор В.Н. Митрофанова

Компьютерное макетирование Е.В. Кораблевой

Подписано в печать 26.06.2006

Формат 60 × 84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.
7,20 уч.-изд. л. Тираж 130 экз. Заказ № 337

Издательско-полиграфический центр ТГТУ
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

Данное учебное пособие предназначено для студентов I курса дневной и заочной форм обучения, изучающих курс "Химия". Специфика пособия отражена уже в самом названии. В нем представлен кратко теоретический материал, который необходим преподавателю, студенту. Представляется возможным использование его для организации индивидуальной и самостоятельной работы студентов, а также для выполнения контрольных работ студентами-заочниками, для защиты лабораторных работ, при подготовке к сдаче экзамена по химии.

Учебное пособие составлено с учетом многолетнего научно-педагогического опыта в области организации и проведения учебного процесса по курсу "Химия" в Тамбовском государственном техническом университете. В каждой главе выделены наиболее важные понятия и законы химии, теоретические положения различных теорий.

Предмет химии

Химия относится к естественным наукам. Окружающий нас мир находится в непрерывном движении, изменении и развитии. Изменения веществ, происходящие в результате движения материи, называются *явлениями*. Явления, наблюдаемые в природе, делятся на две группы:

1 Явления, при которых не происходит превращения одного вещества в другое, называются *физическими*.

2 Явления, при которых из одного вещества образуются другие новые вещества, называются *химическими*.

Процесс превращения вещества называют *химической реакцией*.

Наука, изучающая состав, строение и свойства веществ, их превращения и явления, сопровождающих эти превращения, называется *химией*. Современная химия представляет собой систему отдельных научных дисциплин.

Основные понятия и законы химии

Раздел химии изучающий количественные отношения, в которых взаимодействуют друг с другом вещества, называется *стехиометрией*. В стехиометрии необходимо различать: 1) числа, стоящие перед формулами веществ в уравнениях химических реакций, называются *стехиометрическими коэффициентами*; 2) числа, стоящие справа внизу при символах химических элементов, характеризующие количественное содержание химического элемента в данном соединении, называются *стехиометрическими индексами*.

Установка количественных отношений в стехиометрии производится на основе понятия *моль*:

количество вещества системы содержащей столько атомов, молекул, ионов или других структурных единиц, сколько их содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C , называется *моль*.

Вид атома, с одинаковым положительным зарядом ядра, называется *химическим элементом*.

Наименьшая частица данного элемента, сохраняющая все его химические свойства, называется *атомом*.

Каждый отдельный вид материи, обладающий при данных условиях определенными физическими свойствами, называется *веществом*. Вещества могут быть:

1) неорганические макротела, состоящие из атомов одного и того же химического элемента, называются *простыми веществами*;

2) неорганические макротела, состоящие из атомов разных химических элементов, называются *химическими соединениями* или *сложными веществами*.

Природные вещества представляют собой смеси. Смеси бывают:

1) смеси, в которых ни непосредственно, ни при помощи микроскопа нельзя обнаружить частиц других веществ, вследствие ничтожно малого их количества, называются *однородными*;

2) смеси, в которых при помощи микроскопа можно обнаружить частицы других веществ, называются *неоднородными*.

Наименьшая частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами, называется *молекулой*.

Кроме этого в стехиометрии используют следующие понятия:

1 Величина равная отношению средней массы атома естественного изотопического состава элемента к $1/12$ массы атома ^{12}C называется *относительной атомной массой* (A , г/моль).

2 Величина равная отношению средней массы молекулы естественного изотопического состава вещества к $1/12$ массы ^{12}C называется *относительной молекулярной массой* (M , а.е.м.).

3 Масса вещества взятого в количестве 1 моль называется *молярной массой* (M , г/моль).

4 Способность атомов соединяться с другими атомами в определенных соотношениях называется *валентностью* (V).

Основные законы стехиометрии

1 *Закон сохранения массы веществ* (М.В. Ломоносов, 1748). Масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции. Этот закон носит частный характер.

2 *Закон постоянства состава* (Ж. Пруст, 1808). Любое сложное вещество, независимо от способа его получения имеет постоянный качественный и количественный состав. Данный закон носит частный характер и

справедлив только для жидких и газообразных соединений с молекулярной структурой. Во второй половине XIX столетия ученые встретились в своей работе с веществами, в которых состав не был постоянен и зависел от способа получения. Такие соединения Н.С. Курнаков назвал:

- а) химические соединения постоянного состава называются *дальтонидами*;
- б) химические соединения переменного состава называются *бертоллидами*.

3 *Закон кратных отношений* (Дж. Дальтон, 1863). Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то масса одного из элементов, приходящихся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

4 *Закон эквивалентов*. Количество элемента или вещества, которое взаимодействует с одним атомом водорода (1 г) или замещает это количество водорода в химической реакции, называется *эквивалентом* (Э). Численно эквивалент никогда не бывает больше 1.

Масса одного эквивалента вещества называется *эквивалентной массой* (M_3 , г/моль).

Формулы для вычисления эквивалентных масс различных химических соединений:

1 Элемент

$$M_3 = A/V = AЭ;$$
$$Э = 1/V.$$

2 Кислота

$$M_3 = M/(\text{число катионов водорода в кислоте}) = 1 + M_3 (\text{кислотного остатка}).$$

3 Основание

$$M_3 = M/(\text{число гидроксильных групп в основании}) = 17 + A/V.$$

4 Соль

$$M_3 = M/(\text{число металла}) \cdot (\text{валентность металла}) = A/V + M_3 (\text{кислотного остатка}).$$

5 Оксид

$$M_3 = M/2(\text{число кислорода в оксиде}) = 8 + A/V.$$

Введение в химию понятия "эквивалент" позволило сформулировать *закон эквивалентов*: массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ (m_1 и m_2) прямо пропорциональны их эквивалентным массам (объемам).

Математическое выражение закона эквивалентов

$$m_1/m_2 = M_{31}/M_{32}.$$

Если в реакции находится газообразное вещество, то математическое выражение закона эквивалентов принимает вид

$$m/V_0 = M_3/V_3$$

где V_0 – объем газа при н.у., дм^3 ; V_3 – эквивалентный объем газа, дм^3 .

Эквивалентный объем газообразного вещества вычисляется: $V_3 = 22,4 \cdot M_3/M$ (дм^3).

Газовые законы

1 *Закон парциальных давлений* (Дж. Дальтон, 1803). Общее давление смеси газов, не вступающих в реакцию друг с другом, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь

$$P_{\text{общ.}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

2 *Закон А. Авогадро* (1811). В равных объемах любых газов взятых при одной и той же температуре и одинаковом давлении содержится одинаковое число молекул.

Из закона А. Авогадро вытекают следующие следствия:

1 Молекулы большинства простых газов двухатомны (O_2 , N_2 , т.д.)

2 Одинаковое число молекул различных газов при одинаковых условиях занимают одинаковый объем.

3 При нормальных условиях для газов 1 моль различных газов занимает объем равный $22,4 \text{ дм}^3$. Этот объем называется молярным объемом газа.

4 Моль любого вещества и атом любого элемента, независимо от условий и агрегатного состояния содержит одинаковое число молекул $6,02 \cdot 10^{23}$, $6,02 \cdot 10^{23}$ – эта величина называется *числом Авогадро* (N_A) или *постоянной Авогадро*.

Если взять отношение масс различных газов, то оно будет равно отношению их молекулярных масс

$$m_1/m_2 = M_1/M_2$$

Отношение m_1/m_2 получило название плотности первого газа по второму

$$D = M_1/M_2.$$

3 *Закон Р. Бойля–Э. Мариотта*. При постоянной температуре объем данного газа обратно пропорционален давлению, под которым он находится:

$$VP = V_1P_1 \quad \text{или} \quad P_0V_0 = PV.$$

4 Закон Гей–Люссака. При постоянном давлении изменение объема прямо пропорционально температуре:

$$V/T = V_1/T_1 \quad \text{или} \quad V_0/T_0 = V/T.$$

5 Объединенный газовый закон

$$PV/T = P_1V_1/T_1.$$

6 Уравнение Менделеева-Клапейрона

$$PV = mRT/M,$$

где R – универсальная газовая постоянная, вычисляемая по уравнению $P_0V_0/T_0 = R$. Имеет три значения в зависимости от того, в каких единицах взяты давление и объем:

	мм рт.ст., см ³	атм., дм ³	Па, м ³
R	62400	0,082	8,314

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

В глубокой древности ученые утверждали, что вещество состоит из мельчайших частиц, называемых атомами (неделимый). Д.И. Менделеев писал: "Легко предположить, что ныне пока нет еще возможности доказать... что атомы простых тел суть сложные вещества, образованные сложением некоторых еще меньших частей... Выставленная мною периодическая зависимость, по-видимому, подтверждает такое предчувствие". Открытие радиоактивности, обнаружение катодных лучей (Стоней, 1891), названных электронами (Д. Томсоном, 1897), доказательство, что они входят в состав всех атомов (Столетов) позволило предположить сложное строение атома и предложить модели строения атома.

Модели строения атома

Одна из первых моделей, которая была предложена, получила название "капельная" ("арбуз"). Автор этой модели Д. Томсон лорд Кельвин (1903). Он полагал, что положительный заряд равномерно распределен в объеме атома и внутри него двигаются электроны, подобно семечкам в арбузе.

Вторая модель – "планетарная" (Э. Резерфорд, 1911), динамическая или ядерная. Она напоминает нашу солнечную систему, где планеты вращаются вокруг Солнца. Резерфорд предположил, что атом представляет собой сложную микросистему, состоящую из находящихся в движении частиц. В центре атома находится положительно заряженное ядро, состоящее из протонов (p), очень малое по размерам, но в котором сосредоточена почти вся масса атома. Вокруг ядра на относительно больших расстояниях непрерывно движутся электроны (e), образуя электронную оболочку атома. Поскольку атом в целом электронейтрален, то суммарный заряд электронов равен заряду ядра и численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе Менделеева. Таким образом, *число положительных зарядов ядра каждого атома, а также число вращающихся в поле ядра электронов равны порядковому номеру элемента (Z): $Z = \sum p = \sum e$* . Однако данная модель имела несколько недостатков:

1 Согласно закону классической электродинамики ускоренное движение электронов требует расхода энергии и соответственно расчетам через 10^{-8} с электрон должен упасть на ядро, атом перестанет существовать. Однако, атом очень устойчивая система.

2 Изменение скорости электронов должно сопровождаться излучением, которое содержит все возможные длины волн (спектр сплошной), однако спектр излучения любого атома линейчатый.

Позднее Н.Бор предложил модель строения атома водорода, которая объединила "планетарную" модель и квантовую механику. Основные положения теории Бора сформулированы в виде постулатов (утверждение без доказательства):

1) электрон в атоме может вращаться вокруг ядра только по определенным стационарным орбитам. Каждой стационарной орбите соответствует определенная энергия, поэтому говорят об энергетическом уровне электрона в атоме;

2) если электрон движется по стационарной орбите, то он не выделяет и не поглощает энергии. Если электрон находится на первой стационарной орбите, его связь с ядром максимальна, а энергия минимальна и такой атом называется невозбужденным. Если атому сообщить энергию извне, то электрон перескакивает на более дальнюю орбиту и такой атом называется возбужденным;

3) при перескоке электрона с более отдаленной орбиты на более близкую орбиту, избыток энергии выделяется в виде света определенной частоты или определенной длины волны. При этом получают спектры. Спектры, получаемые с помощью оптических приборов при пропускании через них излучений, называются *эмиссионными*. Линии в атомных спектрах, состоящие из нескольких очень близко расположенных линий, называются *мультиплетными*.

Постулаты Н. Бора объяснили происхождение атомных спектров и стабильность атомов. Однако теория Н. Бора имела и ряд недостатков:

1) не пригодна для объяснения строения сложных атомов начиная с гелия;

2) для атома водорода не могла объяснить тонкую структуру линейчатого спектра;

3) не могла предсказать поведение атома водорода в магнитном поле.

Согласно квантово-механическим представлениям, движущимся микрообъектам присуща двойственная

природа, т.е. электрон обладает корпускулярно-волновыми (двойственностью) свойствами. Мысль об этом высказал Де Бройль (1924) в виде постулата (*постулат де Бройля*):

любая движущаяся частица или предмет обладает волновыми свойствами с частотой связанной с их движением.

И предложил выражение, которое связывает эти свойства в уравнение

$$\lambda = h/mv.$$

Из волновых свойств микрообъекта вытекает очень важный вывод, известный под названием *принцип неопределенности Гейзенберга* (1927): *невозможно одновременно определить и скорость (импульс) и положение микрочастицы (ее координаты).*

Другими словами, если мы определяем с большой точностью положение частицы, то нельзя точно ничего сказать о ее скорости и наоборот.

Состав атомных ядер и атомов

В настоящее время в ядре атома открыто большое число элементарных частиц. Важнейшими из них являются:

- 1) частица, несущая единичный положительный заряд, называется протон (p);
- 2) частица, лишенная заряда, называется нейтрон (n).

Обе эти частицы рассматриваются как два различных состояния ядерной частицы нуклона. Можно сказать, что массы протона и нейтрона почти одинаковы.

Д.Д. Иваненко и Е.Н. Гапон (1932) создали протонно-нейтронную теорию строения ядра. Основные положения данной теории: 1) ядра всех атомов, кроме ядра атома водорода, состоят из протонов и нейтронов; 2) число нейтронов равно ($A - Z$); 3) силы, удерживающие протоны и нейтроны в ядре, называются *ядерными*; 4) в ядре сосредоточена почти вся масса атома; 5) свойства ядра определяются главным образом числом протонов и нейтронов.

Частица, которая может находиться в различном состоянии (протон или нейтрон), называется *нуклоном*.

Энергия, выделяющаяся при образовании ядра из протонов и нейтронов, называется *энергией связи*. Энергия, которая выделяется при образовании одного ядра, называется *упаковочным эффектом*.

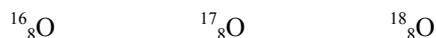
Сумма всех протонов называется *зарядным числом* и равна порядковому номеру элемента в периодической системе, т.е. порядковый номер выражает положительный заряд ядра атома. Сумма всех протонов и нейтронов в ядре называется *массовым числом*. Таким образом, положительный заряд ядра, а не атомная масса, является главной характеристикой атома.

Кроме этого в состав атома входят электроны. Электроны вращаются по стационарным орбитам. Орбиту электрона называют *энергетическим уровнем или квантовым слоем*. Околоядерное пространство, в котором с наибольшей вероятностью может находиться электрон, называется *атомной орбиталью (АО)*. Электронам присуща корпускулярно-волновая двойственность. Корпускулярные свойства электрона выражаются в его способности проявлять свое действие только как целого, а волновые свойства проявляются в особенностях его движения, в дифракции и интерференции. Порядковый номер также указывает на число движущихся в поле ядра электронов.

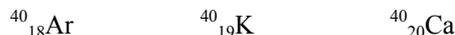
Совокупность атомов с одинаковым количеством электронов или с одинаковым количеством протонов в ядре называется *химическим элементом*.

В природе атомы элементов делятся на:

1 Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра, а значит и тождественные свойства, но разное число нейтронов, а следовательно, разные массовые числа называются *изотопами*



2 Атомы разных элементов, имеющие одинаковые массовые числа называются *изобарами*. В периодической системе существует 59 пар и 6 троек изобар



3 Атомы разных элементов, имеющие одинаковое число нейтронов, называются *изотонами*



Квантовые числа

Состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами:

1 *Главное квантовое число (n)* или радиус круговой боровской орбиты, характеризует с точки зрения квантовой механики энергетический уровень электрона и размеры, и плотность электронного облака. Число энергетических уровней в атоме равно номеру периода, в котором располагается данный элемент в периодической таблице Д.И. Менделеева. Главное квантовое число принимает целочисленные значения $n = 1, 2, 3 \dots$ до бесконечности. Электроны с одинаковым значением n обладают одинаковой энергией и образуют один и тот же энергетический уровень. Энергетические уровни кроме числового значения обозначаются и буквами

1 2 3 4
K L M N

2 Согласно квантово-механическим расчетам электронные облака отличаются не только размерами, но и формой. Форму электронного облака характеризует *орбитальное (азимутальное) квантовое число (l)*.

Различная форма электронных облаков обуславливает изменение энергии электрона в пределах одного энергетического уровня, т.е. происходит расщепление энергетического уровня на так называемые энергетические подуровни. Орбитальное квантовое число принимает целочисленные значения от 0 ... до $(n - 1)$.

n	1	2	3	4
l	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3

Кроме числового значения орбитальное квантовое число обозначается и буквами: $l = 0$ – s-электронное облако, $l = 1$ – p-электронное облако, $l = 2$ – d-электронное облако, $l = 3$ – f-электронное облако.

3 Изучение спектров атомов, показало, что в магнитном и электромагнитном полях спектральные линии в атомных спектрах расщепляются на более тонкие компоненты. Взаимодействие магнитного поля электрона с внешним магнитным полем определяет пространственное расположение орбиты электрона. Пространственную ориентацию электронных облаков характеризует *магнитное квантовое число (m_l)*. Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения от $-l$ через 0 до $+l$, т.е. магнитное квантовое число показывает, на сколько энергетических ячеек делится энергетический подуровень.

Квантовые числа n, l, m_l – характеризуют движение электрона в около ядерном пространстве. Состояние электрона в атоме, описываемое значениями трех квантовых чисел n, l, m_l называют энергетической ячейкой или *атомной электронной орбиталью*. Атомная орбиталь – это трехмерный объект, это пространство вокруг ядра атома, в котором находится электрон.

4 Помимо движения вокруг ядра, электрон характеризуется собственным внутренним движением, которое очень сложно, но можно сказать, что электрон движется вокруг собственной оси по часовой или против часовой стрелки. Это движение характеризуют *спиновым квантовым числом или спином (S)*. Если электрон движется по часовой стрелке, то $S = +1/2$. Если против часовой стрелки то $S = -1/2$. Набор четырех квантовых чисел определяет положение электрона в атоме. Электрон, находящийся на орбитале один, называется *неспаренным*.

Следовательно, электронная оболочка атома выглядит следующим образом:

Электронная оболочка атома

(Z – число электронов)

∨

Энергетические уровни: K, L, M, N ...

$n = 1, 2, 3, 4 \dots$. Максимальное число энергетических уровней равно номеру периода, в котором расположен данный элемент. Максимальная емкость энергетического уровня равна $2n^2$.

∨

Энергетические подуровни: s-, p-, d-, f-

$l =$ от 0 ... до $(n - 1)$. Количество подуровней на энергетическом уровне соответствует номеру энергетического уровня. Максимальная емкость энергетического подуровня равна $2(2l + 1)$.

∨

Энергетические ячейки: $m_l =$ от $-l$... через 0 до $+l$

Число энергетических ячеек на подуровне равно $(2l + 1)$. Максимальная емкость энергетической ячейки 2 электрона.

∨

Спин

$S = (+ -) 1/2$.

Размещение электронов в атоме

В многоэлектронном атоме для оценки истинного положения электрона необходимо воспользоваться следующими правилами:

1 Конфигурация электронной оболочки невозбужденного атома определяется зарядом ядра. Наиболее устойчивое состояние атома такое, в котором электрон находится на наиболее близком к ядру энергетическом уровне. В пределах данного подуровня электроны располагаются согласно *правилу Хунда (Гунда)*:

электроны в пределах энергетического подуровня располагаются сначала по одному, а затем если электронов больше чем орбиталей, то они заполняются уже двумя электронами или чтобы суммарный спин был максимальным.

2 На основе анализа спектров и учета положения электронов в периодической системе В.Паули нашел общий принцип, позволяющий избрать те сочетания квантовых чисел, которые соответствовали бы действительности *принцип (запрет) Паули (1925)*:

в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

Следствия из принципа Паули:

- 1) максимальное число электронов на данном энергетическом уровне равно $2n^2$;
- 2) максимальное число электронов на данном энергетическом подуровне равно $2(2l + 1)$;

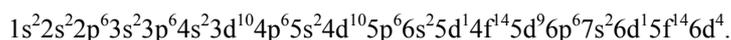
3) на внешнем энергетическом уровне не может быть больше 8 электронов; на предвнешнем – 18 и т.д.

Принцип Паули является абсолютно категоричным, нарушение правила Хунда (Гунда) может происходить, если это энергетически выгодно.

3 Последовательность заполнения атомных орбиталей в зависимости от значения главного и орбитального квантовых чисел определяется *правилом В.М. Клечковского (1952):*

заполнение электронных подуровней с увеличением порядкового номера атома элемента происходит от меньшего значения (n + l) к большему значению (n + l), а при равных значениях (n + l) заполняются сначала энергетические подуровни с меньшим значением n

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
n	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	5	6	6	6	7
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	0
(n + l)	1	2	3	3	4	5	4	5	6	7	5	6	7	8	6	7	8	7



Распределение электронов по двум квантовым числам (n, l) называется *электронной формулой*.

Распределение электронов по всем четырем квантовым числам, называется *электронно-графической формулой*.

Периодический закон Д.И. Менделеева

Периодический закон был открыт Д.И. Менделеевым (1869) и сформулирован им следующим образом:

свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных масс элементов.

Современная теория строения атома позволила объяснить электронную структуру атома всех элементов и показала, что в соответствии с квантовыми законами конфигурация электронной структуры невозбужденного атома определяется зарядом ядра. Поэтому в современной формулировке периодический закон гласит:

свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда атомных ядер.

Заряд ядра равен атомному номеру элемента, определяет число электронов в атоме и, как следствие этого, строение его электронной оболочки в основном состоянии.

Структура периодической системы элементов

Периодическая система элементов является графическим (табличным) выражением периодического закона. Известно более 500 форм изображения периодического закона, наиболее широко используются только три: короткая, 8-клеточная; полудлинная, 18-клеточная; длиннопериодная, 32-клеточная. Принципиальный подход к построению таблиц единый – элементы располагаются в порядке возрастания заряда ядер их атомов. Физический смысл периодического закона:

при последовательном увеличении зарядов атомных ядер периодически повторяется конфигурация электронных оболочек и, как следствие, периодически повторяются химические свойства элементов.

Периодическая система элементов состоит из периодов и групп:

1) период.

Совокупность элементов, первые представители которого имеют строение наружного слоя ns^1 , последнего $ns^2 np^6$, называется *периодом*.

Совокупность атомов с одинаковым числом электронных слоев, называется *периодом*.

2) группа.

Элементы, объединенные сходным электронным строением, называются *группой*.

В периодической системе 8 групп, которые разделены на подгруппы: главную и побочную. Элементы, входящие в одну подгруппу, называются *элементами-аналогами*. Физический смысл номера группы:

номер группы указывает число электронов, которые могут участвовать в образовании химической связи.

Главная подгруппа состоит из элементов, у которых заполняются только s- и p-подуровни внешнего энергетического уровня. Побочная подгруппа состоит из элементов, у которых происходит заполнение внутренних (n - 1)d- и (n - 2)f-подуровней при наличии на внешнем s-подуровне двух электронов. Основное различие между элементами главных и побочных подгрупп заключается в том, что валентными у элементов главных подгрупп являются электроны внешнего энергетического уровня, а у элементов побочных подгрупп электроны внешнего и предвнешнего энергетических уровней.

По характеру заполнения электронных оболочек все элементы периодической системы можно разделить на 4 электронных семейства:

1 Первые два элемента в каждом периоде, последний электрон у которых идет на внешний энергетический уровень s-подуровня, называются *s-элементами*.

2 Последние шесть элементов в каждом периоде, последний электрон у которых идет на внешний энергетический уровень p-подуровня, называются *p-элементами*.

3 Десять элементов, расположенных в больших периодах между s- и p-элементами, последний электрон у которых идет на предвнешний энергетический уровень d-подуровня, называются *d-элементами*.

На внешнем энергетическом уровне d-элементы содержат 2 электрона, за исключением Cu, Ag, Au, Nb, Cr, Mo, Ru, Rh, Pt – у них по одному электрону на внешнем энергетическом уровне, а у Pd – 0. Такое явление называется "провалом" ("проскоком") электрона.

4 Четырнадцать элементов в 6 и 7 периодах (лантаноиды и актиноиды соответственно), последний электрон, у которых идет на предпредвнешний энергетический уровень f-подуровня, называются *f-элементами*.

У всех f-элементов на внешнем энергетическом уровне 2 электрона, на предвнешнем – 8, за исключением элементов с порядковыми номерами: 64, 71, 91, 92, 93, 96, 97, 103.

Свойства нейтральных атомов и их изменение по периодам и группам

Свойства нейтральных атомов определяются электронной оболочкой атомов. Нейтральные атомы способны терять и присоединять электроны. Эта способность оценивается следующими величинами:

1 Энергия, которую надо затратить, чтобы оторвать электрон от атома, находящегося в невозбужденном состоянии и перенести его в пространство, называется *энергией (потенциалом) ионизации (J)*.

Энергия ионизации – количественная характеристика восстановительной активности атома.

Чем меньше энергия ионизации, тем металличеснее атом.

2 Энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к невозбужденному атому, называется *энергией сродства к электрону (E)*.

Энергия сродства к электрону – количественная характеристика окислительной активности элемента.

3 *Электроотрицательность (ЭО)* – количественная характеристика окислительно-восстановительной активности элемента. $ЭО = J + E$ или $ЭО = (J + E)/2$.

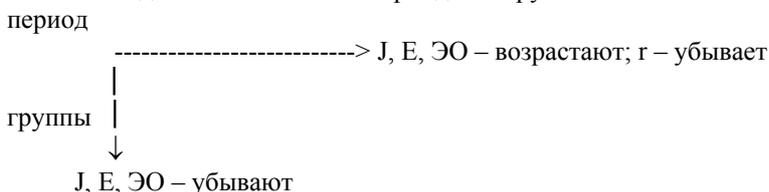
4 Вследствие волновой природы электрона атом не имеет определенных границ и размеры его измерить невозможно. Практически приходится иметь дело с радиусами связанных друг с другом атомов.

Радиусы шарообразных частиц, сближенные между собой при образовании кристалла, называются *эф-фektivными или кажущимися радиусами*.

Радиусы зависят от количества энергетических уровней, чем больше их число, тем радиус больше. Атомные и ионные радиусы d-элементов V и VI периодов данной группы почти одинаковы. Это объясняется тем, что возрастание радиуса за счет увеличения электронных слоев компенсируется 4f-сжатием. У f-элементов наблюдается лантаноидное сжатие и с возрастанием заряда ядра происходит некоторое уменьшение радиусов.

Следовательно, периодичность свойств зависит как от заряда ядра, так и от строения электронной оболочки атома.

Изменение данных величин по периодам и группам:



ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Взаимодействие, которое связывает отдельные атомы в молекулы, ионы, радикалы, кристаллы, называется *химической связью*.

Природа химической связи, согласно современным представлениям объясняется взаимодействием электрических полей. Поэтому, взаимодействие атомов, обусловленное перекрыванием их электронных облаков и сопровождающееся уменьшением полной энергии системы, называется *химической связью*.

Основными параметрами химической связи являются:

1 Межъядерное расстояние между химически связанными атомами называется *длиной связи*.

2 Угол между воображаемыми линиями, проходящими через ядра химически связанных атомов, называется *валентным*.

3 Энергию, которую нужно затратить для ее разрыва, называют *энергией разрыва связи*.

Химическая связь возникает благодаря взаимодействию электрических полей. Познание характера этого взаимодействия оказалось возможным на основе представлений о строении атома и о корпускулярно-волновых свойствах электронов. Идея об электрической природе химической связи была высказана Г. Деви (1807). Он предположил, что молекулы образуются благодаря электростатическому притяжению разноименных заряженных атомов. Эта идея была развита И.Я. Берцелиусом (1812 – 1818) и предложена электрохимическая теория химической связи. Согласно этой теории, все атомы обладают положительным и отрицательным полюсами, причем у одних атомов преобладают положительный полюс, а у других – отрицательный. Атомы с противоположными полюсами притягиваются друг к другу. Недостаток этой теории: не объясняла существование молекул, образованных одинаковыми атомами. Крупным шагом в представлении о строении молекул явилась теория химического строения А.М. Бутлерова (1861). Основные положения теории химического строения:

1) атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами;

- 2) соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью;
- 3) свойства веществ зависят не только от их состава, но и от их химического строения, т.е. от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой.

Из теории А.М. Бутлерова вытекает возможность:

изображение молекул, в которых указана последовательность соединения атомов друг с другом, называется *структурной формулой*.

Структурные формулы позволяют понять причину различий в некоторых свойствах различных веществ, состоящих из одних и тех же атомов. Теория химического строения объяснила явление изомерии:

соединения, обладающие одним и тем же качественным и количественным составом, но различными свойствами, называются *изомерами*.

Ковалентная связь

Дж. Льюис (1916) высказал предположение, что химическая связь возникает путем образования электронной пары, одновременно принадлежащей двум атомам. Это послужило исходным пунктом разработки современной теории ковалентной связи.

Связь, которая образована электронами, принадлежащими двум взаимодействующим атомам, называется *ковалентной*.

Основные положения теории Льюиса:

- 1) при взаимодействии атомов между ними формируется поделенные (общие) электронные пары, принадлежащие обоим атомам;
- 2) за счет общих электронных пар каждый атом в молекуле приобретает на внешнем энергетическом уровне восемь электронов ($ns^2 np^6$), а если этот уровень первый, то два электрона (ns^2);
- 3) конфигурация $ns^2 np^6$ – это устойчивая конфигурация инертного газа и в процессе химического взаимодействия каждый атом стремится ее достигнуть. Пара электронов, принадлежащих обоим атомам, называется поделенной, а пара электронов, принадлежащих только одному из взаимодействующих атомов, называется неподделенной;
- 4) количество общих электронных пар определяет ковалентность элемента в молекуле и оно равно числу электронов у атома, недостающих до восьми;
- 5) валентность свободного атома определяется числом неспаренных электронов.

Недостатки данной теории:

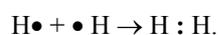
- 1) не объясняет, почему электроны соединяются в пары;
- 2) не объясняет, почему существуют молекулы с непарным количеством электронов (NO);
- 3) не объясняет существование молекул, содержащих элемент с большим, чем 8 электронов (SF_6);
- 4) не объясняет структуры ионных соединений.

Впервые расчет строения молекулы водорода был произведен в 1927 г. В. Гейтлером и Ф. Лондоном. Двухэлектронная двухцентровая связь называется *ковалентной*.

Представления о механизме образования химической связи, развитые В. Гейтлером и Ф. Лондоном на примере водорода, были распространены и на более сложные молекулы. Разработанная на этой основе теория химической связи получила название метода валентной связи. Основные положения метода валентных связей (МВС):

- 1) ковалентная связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам;
- 2) при образовании химической связи происходит перекрывание электронных облаков и между ядрами возникает область с повышенной электронной плотностью, при этом выделяется энергия;
- 3) химическая связь возникает в месте максимального перекрывания электронных облаков, обычно по оси электронных облаков;
- 4) химическая связь тем прочнее, чем больше область перекрывания, степень перекрывания зависит от их размеров и плотности;
- 5) образование молекулы сопровождается сжатием электронных облаков и уменьшением размеров молекулы по сравнению с размерами атомов;
- 6) в образовании химической связи принимают участие s- и p-электроны внешнего энергетического уровня и d-электроны предвнешнего энергетического уровня.

Для наглядного изображения валентных схем необходимо электроны, находящиеся во внешнем электронном слое обозначают точками, располагаемыми вокруг химического символа атома



Число общих электронных пар, связывающих атом данного элемента с другими атомами (число образованных связей), называется *ковалентностью элемента*.

К основным свойствам ковалентной связи относятся:

- 1) *направленность* – ковалентная связь возникает в направлении, обеспечивающим максимальное перекрывание электронных облаков, по осям электронных облаков.

Ковалентная связь, которая образуется при перекрывании электронных облаков вдоль линии, связываю-

щих центры взаимодействующих атомов, называется σ -связью.

Ковалентная связь, которая образуется перпендикулярно линии, связывающих центры взаимодействующих атомов, называется π -связью.

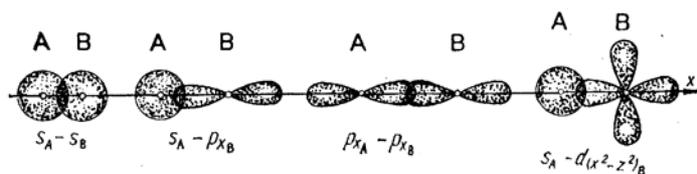


Рис. 1 Перекрывание атомных орбиталей атомов А и В при образовании σ -связей

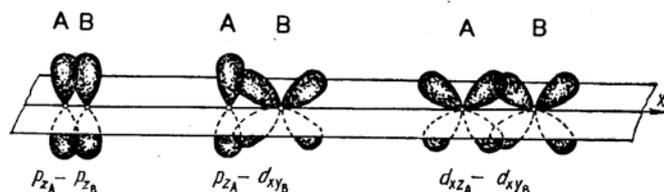


Рис. 2 Перекрывание атомных орбиталей атомов А и В при образовании π -связей

2) *насыщаемость* – все одноэлектронные (неспаренные) электронные облака стремятся принять участие в образовании связи;

3) *поляризуемость* – смещение области повышенной электронной плотности к одному из атомов под действием внешнего электрического поля.

Химическая связь в молекуле, образованной одинаковыми атомами, область перекрывания электронных облаков находится на одинаковом расстоянии от ядер обоих атомов, называется *ковалентной неполярной (гомополярной)*.

Химическая связь в молекуле, образованная разными атомами и область перекрывания электронных облаков смещена к более электроотрицательному атому, называется *ковалентной полярной (гетерополярной)*.

Смещение общего электронного облака при образовании полярной ковалентной связи приводит к тому, что отрицательный заряд оказывается вблизи более электроотрицательного атома, а положительный – вблизи менее электроотрицательного атома. В результате первый атом приобретает избыточный отрицательный, а второй – избыточный положительный заряд, который называют *эффективным зарядом* атомов в молекуле. Система из двух равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга, называют *электрическим диполем*. В окружающем диполь пространстве образуется электрическое поле. Напряженность этого поля характеризуется дипольным моментом:

произведение абсолютного значения заряда электрона (q) на расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов в молекуле (l) называется *дипольным моментом* (μ). Дипольный момент равен:

$$\mu = ql \text{ (размерность Кл·м или Д; } 1\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл·м)}$$

Гибридизация атомных орбиталей

Раздел химии, изучающий пространственное строение молекул, называется *стереохимией*. В реальных молекулах имеет место более совершенная симметрия, чем это диктует строение электронной оболочки центрального атома. Чтобы привести в соответствие экспериментальные данные с теорией Л. Полинг предложил модель особым образом возбужденного центрального атома в молекуле. Валентные облака такого атома различные по форме и свойствам до возбуждения становятся одинаковыми и называются *гибридными* облаками. Само явление "гибридизации" – не установленный факт, не физическое явление, это просто непротиворечивая модель, математический прием, который позволяет количественно описать реальные структуры молекул и их энергетику. Обычно гибридизация имеет место, когда валентные электроны располагаются на разных подуровнях на одном энергетическом уровне. В результате гибридизации получают качественно новые гибридные облака, имеющие одинаковую форму и энергию. При этом число гибридных орбиталей равно числу исходных орбиталей.

Перестройка структуры атома называется *гибридизацией атомных орбиталей*.

Рассмотрим следующие типы гибридизации:

- 1 Гибридизация одной s- и одной p-орбитали называется *sp-гибридизацией*. Форма молекулы *линейная*.
- 2 Гибридизация одной s- и двух p-орбиталей называется *sp²-гибридизацией*. Форма молекулы *треугольная*.

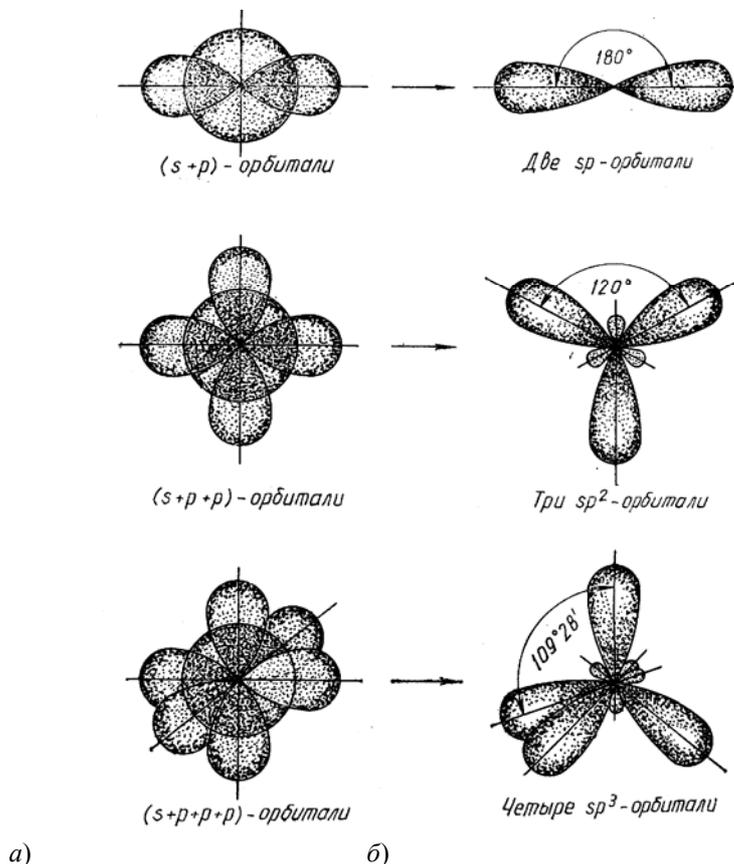


Рис. 3. Некоторые типы гибридизации валентных орбиталей:
а – исходные орбитали; *б* – гибридные орбитали

3 Гибридизация одной s - и трех p -орбиталей называется sp^3 -гибридизацией. Форма молекулы *тетраэдрическая*.

Механизм образования ковалентной связи

Различают несколько механизмов образования ковалентной связи:

1) обменный – каждый из взаимодействующих атомов отдает для образования связи холостые электроны, в результате их объединения образуется новая электронная пара и возникает ковалентная связь;

2) разновидность ковалентной связи – *донорно-акцепторная связь* (ДАС).

Химическая связь, образованная за счет спаренных электронов (неподеленной электронной пары) во внешнем энергетическом уровне одного атома и свободной, не занятой электронами, орбитали другого атома, называется *донорно-акцепторной*.

Атом, отдающий ни с кем неподеленную электронную пару для образования связи, называется *донором*.

Атом, отдающий свободную орбиталь для образования связи, называется *акцептором*.

Донорами чаще всего являются азот, кислород, фтор, хлор. Акцепторами могут быть атомы d -элементов, имеющие свободные d -подуровни.

Химическая связь в молекуле, образованная за счет атомов, каждый из которых может выступать и в роли донора и в роли акцептора, называется *дативной*.

Водородная связь

Химическая связь, образуемая протонированным атомом водорода с сильноэлектроотрицательным элементом той же или другой молекулы, называется *водородной связью*.

Для возникновения водородной связи необходимо:

1) взаимодействующие молекулы должны быть сильно полярны;

2) в молекуле должен быть водород;

3) второй атом в молекуле должен быть сильно электроотрицательным (N, O, F).

Химическая связь, возникающая между молекулами, в состав которых входит водород и сильно электроотрицательный элемент, называется *межмолекулярной водородной связью*.

Химическая связь, возникающая внутри одной молекулы между двумя функциональными группами, называется *внутримолекулярной водородной связью*.

Ионная связь

Ионная связь может быть представлена как крайний случай ковалентной связи.

Химическая связь, образующаяся при взаимодействии наиболее электроотрицательных элементов с наименее электроотрицательными, называется *ионной* (В. Коссель, 1916).

Особенности ионной связи:

1) не направлена. Объясняется тем, что электрическое поле иона обладает сферической симметрией, поэтому взаимодействие между ионами осуществляется одинаково независимо от направления;

2) не насыщена. К данному сферическому иону может присоединиться различное число противоположных ионов.

Отсутствие у ионной связи направленности и насыщенности обуславливает склонность ионных молекул к ассоциации, т.е. соединении их друг с другом.

Для определения типа связи используется шкала Л. Полинга:

1) разница в электроотрицательности атомов, образующих связь, равна нулю – связь ковалентная неполярная;

2) разница в электроотрицательности атомов, образующих связь, равна 0,5 – связь ковалентная полярная;

3) разница в электроотрицательности атомов, образующих связь, равна 2,1 – связь на 50 % ионная;

4) разница в электроотрицательности атомов, образующих связь, равна больше 2,1 – связь ионная.

Кроме шкалы Л. Полинга можно использовать значения дипольных моментов молекул и по этим значениям можно ориентировочно установить градацию:

– $\mu = 0$ – связь неполярная ковалентная;

– $0 < \mu < 3,90 D$ – связь ковалентная полярная;

– $\mu > 3,90 D$ – связь ионная.

Межмолекулярное взаимодействие

В жидком и твердом состоянии частицы вещества находятся на небольшом расстоянии и силы взаимодействия между ними велики. Эти силы удерживают частицы жидкости или твердого тела друг около друга. Силы, удерживающие частицы жидкости или твердого тела друг около друга, имеют электрическую природу. В зависимости от того, что представляют из себя частицы, эти силы существенно различны.

В веществах с молекулярной структурой, образующие его молекулы удерживаются друг около друга *межмолекулярным* взаимодействием. Силы межмолекулярного взаимодействия, называемые также *силами Ван-дер-Ваальса*, слабее ковалентных сил, но проявляются на больших расстояниях.

Если вещество состоит из полярных молекул, то в конденсированном состоянии соседние молекулярные диполи ориентируются друг по отношению к другу противоположно заряженными полюсами, вследствие чего наблюдается их взаимное притяжение.

Межмолекулярное взаимодействие, которое возникает при сближении полярных молекул, ориентированных относительно друг друга противоположными концами диполей, называется *ориентационным*.

Тепловое движение молекул препятствует взаимной ориентации молекул, поэтому с ростом температуры ориентационный эффект ослабевает.

В случае веществ, состоящих из неполярных, но способных к поляризации молекул наблюдается возникновение наведенных или индуцированных диполей. Каждый атом создает вблизи себя электрическое поле, оказывающее поляризующее действие на ближайший атом соседней молекулы. Молекула поляризуется, и образовавшийся индуцированный диполь в свою очередь поляризует соседние молекулы. В результате происходит взаимное притяжение молекул друг к другу.

Межмолекулярное взаимодействие, которое возникает между полярной и неполярной молекулами, причем первая деформирует электронное облако второй, называется *индукционным*.

Движение электронов в атомах, а также колебание ядер и связанное с этим непрерывное изменение взаимного положения электронов и ядер вызывают появление мгновенных диполей, причем ближайшие друг к другу участки соседних молекул оказываются заряженными противоположными знаками, что приводит к их притяжению.

Межмолекулярное взаимодействие, которое возникает между двумя неполярными молекулами, называется *дисперсионным*.

Металлическая связь

Химическая связь, с помощью которой осуществляется взаимодействие между частицами в кристаллах металлов, называется *металлической*.

Пространственный каркас, образованный прямыми линиями, соединяющий частицы в определенных точках пространства, называется *кристаллической решеткой*.

Кристаллические решетки, состоящие из ионов, называются *ионными*.

Кристаллические решетки, в узлах которых находятся отдельные атомы, называются *атомными*.

Кристаллические решетки, состоящие из молекул (полярных и неполярных), называются *молекулярными*.

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Наука о превращениях различных видов энергии при взаимодействии между объектами, которые ограни-

чиваются тепловым обменом и работой называется *термодинамикой*.

Наука, рассматривающая явления, относящиеся к области химии, называется *химической термодинамикой*.

Всякий объект термодинамического изучения называется *системой*.

Тело или группа тел, или совокупность веществ, находящихся во взаимодействии и обособленных от окружающей их внешней среды, называется *системой*.

Все, что окружает систему, называется *внешней средой*.

Системы, внутри которых нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, различающиеся по свойствам, называются *гомогенными*.

Системы, в которых существуют поверхности раздела, отделяющие друг от друга части системы, различающиеся по свойствам, называются *гетерогенными*.

Система, которая обменивается с внешней средой и энергией, и веществом, называется *открытой*.

Система, которая обменивается с внешней средой только энергией, называется *закрытой*.

Система, которая лишена возможности обмена веществом или энергией с внешней средой и имеет постоянный объем, называется *изолированной*.

Совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам, не зависящим от количества вещества и отделенных от других частей системы некоторой поверхностью раздела, называется *фазой*.

Фазы, состоящие из одного химически индивидуального вещества, называются *простыми или чистыми*.

Фазы, содержащие два или больше индивидуальных веществ, называются *смешанными*.

Вещества, входящие в состав фаз, называются *компонентами*.

Совокупность параметров состояния определяет термодинамическое состояние системы.

Состояние системы, если термодинамические параметры со временем самопроизвольно не изменяются и сохраняют одинаковое значение в пределах каждой фазы, а энергия минимальна, называется *равновесным*.

Состояние системы с неравномерно изменяющимися во времени термодинамическими параметрами называется *неравновесным*.

Всякое изменение состояния системы, связанное с изменением хотя бы одного параметра, называется *термодинамическим процессом*.

Совокупность промежуточных состояний, через которые проходит система, называют *путем процесса*.

Пути процесса бывают:

- 1) изобарный ($p = \text{const}$);
- 2) изохорный ($V = \text{const}$);
- 3) изотермический ($T = \text{const}$);
- 4) изобарно-изотермический ($p, T = \text{const}$);
- 5) изохорно-изотермический ($V, T = \text{const}$);
- 6) адиабатный, отсутствует обмен теплотой между системой и внешней средой, но может быть связан работой.

Внутренняя энергия (U) и энтальпия (H)

Внутренняя энергия системы, которая характеризует общий запас энергии системы, за исключением потенциальной энергии положения системы в пространстве и кинетической энергии движения системы как целого, называется *внутренней энергией (U)*.

Формулировки Первого закона термодинамики:

- 1 *Вечный двигатель первого рода невозможен (нельзя получить работу, не затратив на это энергию).*
- 2 *Если в каком-нибудь процессе энергия одного вида исчезает, то вместо нее появляется энергия в другой форме в количестве, строго эквивалентном первому.*

Пусть теплота расходуется на изменение внутренней энергии и совершение работы, тогда

$$Q = \Delta U + A.$$

Это математическое выражение первого закона термодинамики.

Для изобарных процессов:

$$Q = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = U_2 + pV_2 - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Энтальпия (H) – теплосодержание системы, но не количество теплоты в теле.

По величине изменения энтальпии процессы делятся:

- 1 Процесс идущий с поглощением теплоты называется эндотермическим ($\Delta H > 0$).
 - 2 Процесс идущий с выделением теплоты называется экзотермическим ($\Delta H < 0$).
- Сумму поглощаемой теплоты и всей работы, выполняемой средой над данной системой, за вычетом работы внешнего давления, называется *тепловым эффектом процесса*.

В термодинамике используют: уравнения химических реакций, в которых указаны их тепловые эффекты;

агрегатное состояние компонентов, называются *термохимическими*. В них могут быть дробные коэффициенты и с ними можно производить простейшие математические операции.

Изучая тепловые эффекты химических реакций Г.И. Гесс (1840) сформулировал закон (закон Гесса):

тепловой эффект процесса зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

Из закона Гесса вытекает следствие:

тепловой эффект химической реакции при $p = \text{const}$ равен разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и сумм энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{\text{кон}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{исх.}}$$

Для реакции вида: $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta H^\circ_{\text{x.p.}} = c\Delta H^\circ_C + d\Delta H^\circ_D - (a\Delta H^\circ_A + b\Delta H^\circ_B).$$

Изменение энтальпии в процессе образования данного вещества в стандартном состоянии из термодинамически устойчивых форм простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях, называется *стандартной энтальпией образования вещества* (ΔH°). Стандартные условия: $t = 25^\circ\text{C}$ (298 K), $P = 101\,325\text{ Па}$ (1 атм).

Энтропия (S)

Для любой термодинамической системы имеется некоторый общий критерий, который характеризует возможность самопроизвольного протекания процесса. Для изолированных систем таким критерием является энтропия (S). Термин введен Р. Клаузиусом.

Термодинамическая функция, которая характеризует меру упорядоченности системы или меру беспорядка, называется *энтропией* (S). Второй закон термодинамики определяет, какие из процессов в рассматриваемой системе при заданных условиях протекают самопроизвольно:

1 *Теплота не может переходить сама собой от менее нагретого тела к более нагретому* (Р. Клаузиус, У. Томсон лорд Кельвин, 1850).

2 *Невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу. Вечный двигатель второго рода невозможен* (У. Томсон, М. Планк).

Изменение энтропии вычисляется:

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{кон}} - \sum S^\circ_{\text{исх.}}$$
$$\Delta S^\circ_{\text{x.p.}} = cS^\circ_C + dS^\circ_D - (aS^\circ_A + bS^\circ_B).$$

Третий закон термодинамики (М. Планк, 1912) говорит о том, что энтропия в земных условиях не может быть равной нулю:

любое вещество имеет определенную положительную энтропию, но при абсолютном нуле энтропия может стать равной нулю, и она равна нулю для чистых, правильно образованных кристаллических веществ.

Энергия Гиббса (G)

В закрытых и открытых системах в ходе процесса изменяется и энтальпия и энтропия, поэтому используют другие характерно изменяющиеся функции, одна из них – это G – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал). Изменение энергии Гиббса (ΔG) является мерой химического сродства. Она показывает возможность или невозможность протекания химической реакции или процесса: а) $\Delta G < 0$ – процесс протекает самопроизвольно; б) $\Delta G = 0$ – в системе наступило равновесие; в) $\Delta G > 0$ – процесс самопроизвольно происходить не может. Энергия Гиббса вычисляется по уравнениям

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{\text{кон}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{исх.}}$$
$$\Delta G^\circ_{\text{x.p.}} = c\Delta G^\circ_C + d\Delta G^\circ_D - (a\Delta G^\circ_A + b\Delta G^\circ_B).$$

Энтальпия, энтропия и энергия Гиббса связаны между собой соотношением

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

Используя это соотношение можно определить температуру, при которой в системе наступило равновесие ($\Delta G = 0$)

$$T = \Delta H / \Delta S.$$

Химическая кинетика

Наука о скоростях и механизмах химических реакций, законах, которым подчиняется развитие химической реакции во времени, называется *химической кинетикой*.

Совокупность стадий, из которых складывается химическая реакция, называется ее *механизмом*.

Механизмы химических реакций могут быть:

1) химическая реакция, протекающая в одну стадию, называется *простой*;

2) химическая реакция, протекающая через несколько промежуточных стадий, называется *сложной*.

Каждой химической реакции характерна определенная скорость. Количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени на единицу объема (для гомогенной системы) или на единицу поверхности раздела фаз (для гетерогенной системы), называется *скоростью химической реакции*.

Изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени в единице объема или число элементарных актов взаимодействия в единицу времени в единице объема, называется *скоростью химической реакции*.

Математическое выражение для скорости химической реакции:

$$v = \pm \Delta c / \Delta t.$$

Математические выражения, описывающие скорости химических реакций, называются кинетическими.

Закон действия масс (К.М. Гульдберг и П. Вааге, 1867):

при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, в степени их стехиометрических коэффициентов.

Для реакции $aA + bB \rightarrow$ продукты реакции

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

где k – константа скорости реакции, зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Различают формальный и кинетический порядок реакции:

1) порядок реакции равный сумме показателей степеней концентраций в уравнении, выражающем зависимость скорости реакции от концентраций ($n = a + b$) называется *формальным*;

2) порядок реакции, определяемый только экспериментальным путем, называется *кинетическим*.

Скорости химических реакций зависят от температуры (*правило Вант-Гоффа*):

повышение температуры реакционной смеси на 10° приводит к увеличению скорости химической реакции чаще всего в 2 – 4 раза и реже в 5 – 7 раз.

Математическое выражение правила Вант-Гоффа

$$v_2 = v_1 \gamma^{2 - t_1/10},$$

где γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Химические реакции одновременно протекают в двух направлениях.

Химическая реакция протекающая в сторону образования продуктов реакции называется *прямой*: $aA + bB \leftrightarrow$ продукты реакции.

Химическая реакция, протекающая в сторону исходных продуктов реакции, называется *обратной*: исходные реагенты $\leftrightarrow cC + dD$.

Когда скорости прямой и обратной реакции сравниваются, наступает состояние химического равновесия.

Отношение произведений равновесных молярных концентраций продуктов реакции к исходным веществам в степени их стехиометрических коэффициентов, называется *константой равновесия* (K_p).

Для гомогенной реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ константа равновесия запишется

$$K_p = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b.$$

Для гетерогенной реакции $aA_{(г)} + bB_{(г)} \leftrightarrow cC_{(г)} + dD_{(ж)}$ константа равновесия

$$K_p = [C]^c / [A]^a.$$

Процесс перехода от одного равновесного состояния к другому равновесию называется *смещением химического равновесия*.

Ле-Шателье сформулировал принцип (*принцип Ле-Шателье*):

если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие будет ослаблено.

На смещение равновесия оказывают влияние следующие факторы: а) давление (при повышении давления равновесие смещается в сторону меньшего объема); б) температура (при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса); в) концентрация (при увеличении концентрации исходных веществ или уменьшении концентрации конечных продуктов равновесие смещается в сторону конечных продуктов).

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. РАСТВОРЫ

Системы, образующиеся в результате распределения одного вещества в состоянии тонкого измельчения (диспергирования) в другом, представляющем непрерывную фазу, называются *дисперсными*.

Гетерогенные системы, состоящие из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними, называются *дисперсными*.

Процесс измельчения и равномерного распределения вещества в газообразной, жидкой или твердой средах называется *диспергированием*.

Сплошная непрерывная фаза называется *дисперсионной средой*.

Раздробленные частицы, находящиеся в дисперсионной среде, называются *дисперсной фазой*.

Система, в которой частицы дисперсной фазы имеют одинаковый размер, называются *монодисперсными*.

Система, в которой частицы дисперсной фазы имеют неодинаковый размер, называются *полидисперсными*.

Дисперсные системы в зависимости от размеров частиц дисперсной фазы делятся на три группы:

- 1) истинные растворы – размер частиц меньше 10^{-9} м;
- 2) коллоидные растворы – размер частиц $10^{-9} \dots 10^{-7}$ м;
- 3) грубодисперсные системы – размер частиц $10^{-7} \dots 10^{-6}$ м.

Дисперсные системы классифицируются по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды:

1 Дисперсная система, состоящая из частиц жидкости или твердых веществ распределенных в газе, называется *аэрозолью*.

Дисперсная система с газообразной дисперсионной средой называется *аэрозолью*.

а) аэрозоль с жидкой дисперсной фазой называется *туман* (Г–Ж). Туман образуется при конденсации пара или при распылении жидкостей.

б) аэрозоль с твердой дисперсной фазой называется *пыль* или *дым* (Г–Т).

Дым возникает при горении, деструктивной перегонке и возгонке твердых веществ с последующей конденсации их паров, а также в результате химических реакций газообразных веществ с образованием новой фазы.

Пыль состоит из твердых частиц диаметром 10...100 мкм, диспергированных в газовой фазе.

Дисперсная система, образующаяся из природного тумана, газовых выбросов промышленных предприятий, котельных и двигателей внутреннего сгорания, называется *смогом*.

2 Дисперсная система, образованная твердыми частицами диаметром более 100 мкм в жидкости называется *суспензией*.

Низкодисперсные системы твердых частиц в жидкости называются *суспензиями* или *взвесьми* (Ж–Т).

3 Дисперсная система, образованная капельками одной жидкости распределенной в другой жидкости с очень низкой взаимной растворимостью, называется *эмульсией*.

Дисперсная система, в которой одна жидкость раздроблена в другой, нерастворяющей ее жидкости, называется *эмульсией* (Ж–Ж).

4 Дисперсные системы с диаметром дисперсной фазы от 100 мкм до 1 нм в жидкости называются *коллоидными растворами* или *золями*.

Предельно-высокодисперсные системы твердых частиц в жидкостях называются *коллоидными растворами* или *золями*.

Твердое вещество диспергированное в жидкости называется *золью*.

5 Дисперсная система, состоящая из газа диспергированного в твердом веществе, или жидкости, называется *гелью*.

Структурированные коллоидные системы называются *гелями*.

Переход золя в гель, происходящий в результате понижения устойчивости золя, называется *гелеобразованием*.

6 Дисперсная система, содержащая диспергированный газ в жидкости, которая вырождается до тонких пленок, разделяющих отдельные пузырьки газа, называется *пенной*.

Дисперсная система образованная при растворении газа в жидкости называется *пенной* (Ж–Г).

7 Концентрированные эмульсии и суспензии называются *пастами*.

Дисперсные системы характеризуются следующими свойствами:

1 Количественной характеристикой дисперсности вещества является *степень дисперсности* (S) равная: $D = S/V$, где S – общая поверхность частиц дисперсной фазы; V – суммарный объем частиц дисперсной фазы.

2 Способность раздробленных систем сохранять присущую им степень дисперсности называют *агрегативной устойчивостью*.

3 Свободное оседание частиц в вязкой среде под действием гравитационного поля, называют *седиментацией*.

Осаждение частиц под влиянием силы тяжести называется *седиментацией*.

4 Процесс поглощения одного вещества (сорбтив) другим (сорбент), независимо от механизма поглощения, называется *сорбцией*.

5 Поглощение газов, паров и растворенных веществ поверхностью других веществ, называется *адсорбцией*.

6 Поглощение газа или пара всем объемом твердого тела, называется *абсорбцией*.

7 Поглощение одного вещества другим, сопровождающееся химическими реакциями, называется *хемосорбцией*.

8 Явление, когда два взаимнонерастворимых вещества приводятся в тесное соприкосновение друг с другом и под действием межмолекулярных или иных сил прочно прилипают друг к другу так, что для их разделения нужно затратить определенную работу, называется *адгезией*.

9 Удаление адсорбированных веществ с адсорбентов называется *десорбцией*.

10 Удаление адсорбированных веществ с адсорбентов при помощи растворителей, называется *элюцией*.

11 Соединение частиц в более крупные агрегаты называется *коагуляцией*.

На поверхности любой жидкости образуется поверхностный слой, обладающий поверхностным натяжением.

Растворенные вещества, понижающие поверхностное натяжение растворителя, называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ).

Растворенные вещества, повышающие поверхностное натяжение растворителя, называются *поверхностно-инактивными веществами*.

Растворы

Растворы могут существовать в газообразном, жидком и твердом состояниях. В XIX в. существовало две точки зрения на природу растворов:

1) *физическая теория* – раствор уподоблялся газовой смеси, т.е. растворитель и растворенное вещество, образуя раствор, не меняют своей природы;

2) *химическая теория* – раствор считался химическим соединением.

Менделеев объединил обе эти точки зрения, записав равновесие, возникающее в растворе как



Сложная, термодинамически устойчивая химическая система, образованная растворителем, растворенным веществом и продуктами их взаимодействия, называется *раствором*.

Основными компонентами раствора являются: растворитель (дисперсионная среда) и растворенное вещество (дисперсная фаза).

Компонент, которого в растворе больше или агрегатное состояние которого не меняется при образовании раствора, называется *растворителем*.

При растворении происходит изменение структуры и свойств, как растворенного вещества так и растворителя.

Все виды взаимодействия между частицами в растворе называются *сольватацией*.

Продукты, получающиеся при сольватации, называются *сольватами*.

Гомогенные, равновесные, многокомпонентные системы, достигшие минимума энергии Гиббса за счет всех видов взаимодействия между всеми видами частиц, называются *истинными растворами*.

При растворении твердого кристаллического вещества в воде идут два противоположных процесса – растворение и кристаллизация, которые сопровождаются определенной скоростью (v_p и $v_{кр}$).

Система, в которой скорость растворения (v_p) больше скорости кристаллизации ($v_{кр}$) называется *ненасыщенной*.

Система, в которой скорость растворения (v_p) равна скорости кристаллизации ($v_{кр}$) называется *насыщенной*.

Система, в которой скорость растворения (v_p) меньше скорости кристаллизации ($v_{кр}$) называется *пересыщенной*.

Способность данного вещества растворяться в данном растворителе называется *растворимостью*.

Содержание растворенного вещества в определенной массе (определенном объеме) раствора или растворителя называется *концентрацией*.

Наиболее употребительны следующие способы выражения концентраций:

1 Число граммов растворенного вещества, содержащихся в 100 г раствора, называется *массовой долей* (ω) *растворенного вещества*.

$$\omega = 100 \cdot m_{p.v} / m_{p-ра}, \quad m_{p-ра} = V\rho, \quad \omega = 100 \cdot m_{p.v} / V\rho (\%).$$

2 Число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 дм³ раствора, называется *молярной концентрацией* (c) или *молярностью* (моль/дм³, M).

$$c = 1000 m_{p.v} / MV.$$

3 Число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 дм³ раствора, называется *эквивалентной концентрацией* (c_n) или *нормальностью* (моль/дм³, n).

$$c_n = 1000 m_{p.v} / M_3V.$$

4 Масса растворенного вещества, содержащаяся в 1 см³ раствора, называется *титром* (T , г/см³). $T = m_{p.v} / V$.

5 Число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя, называется *моляльной концентрацией* (c_m) или *моляльностью* (моль/кг, m).

$$c_m = 1000 m_{p.v} / M m_{p-ля}.$$

Разбавленные растворы неэлектролитов и их свойства

Для удобства определения общих закономерностей удобно прибегнуть к идеализированной модели раствора, так называемому идеальному раствору.

Раствор, образование которого не связано с изменением объема и тепловым эффектом, называется *идеальным*.

Большинство растворов не обладают в полной мере свойствами идеальности, наиболее близки к таким растворам разбавленные растворы.

Раствор, в котором содержание растворенного вещества очень мало по сравнению с содержанием раство-

рителя и взаимодействием молекул растворенного вещества с растворителем можно пренебречь, называется *разбавленным*.

Осмоз, осмотическое давление

Пусть имеется сосуд (рис. 4), разделенный полупроницаемой перегородкой (пунктир на рисунке) на две части, заполненные до одинакового уровня О–О. В левой части сосуда помещается растворитель, в правой – раствор.

Вследствие различия концентраций растворителя по обе стороны перегородки растворитель самопроизвольно (в соответствии с принципом Ле-Шателье) проникает через полупроницаемую перегородку в раствор, разбавляя его. Движущей силой преимущественной диффузии растворителя в раствор является



Рис. 4 К понятию

разность свободных энергий чистого растворителя и растворителя в растворе. явления осмоса

При разбавлении раствора за счет самопроизвольной диффузии растворителя объем раствора увеличивается и уровень перемещается из положения О в положение II.

Односторонняя диффузия определенного сорта частиц в раствор через полупроницаемую перегородку называется *осмосом*.

Сила, обуславливающая осмос отнесенная к единице поверхности полупроницаемой перегородки называется *осмотическим давлением* ($p_{осм}$).

Закон Я.Г. Вант-Гоффа (1887):

Осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало бы тот же объем, который занимает раствор, при той же температуре

$$p_{осм} = cRT, \text{ кПа.}$$

Давление насыщенного пара

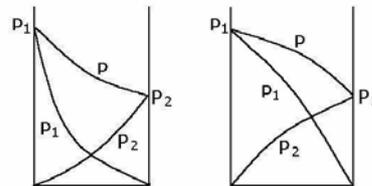
Рассмотрим разбавленный раствор нелетучего (твердого) вещества А в летучем жидком растворителе В. При этом общее давление насыщенного пара над раствором определяется парциальным давлением пара растворителя, поскольку давлением пара растворенного вещества можно пренебречь. Зависимость парциальных и общего давлений паров от состава раствора представлена на рис. 5.

а) б)

Рис. 5 Парциальные (p_1, p_2) и общие (p) давления паров неидеальных растворов:

а – экзотермического типа; б – эндотермического типа

Рауль Ф.М. показал, что давление насыщенного пара растворителя над раствором p меньше, чем над



чистым растворителем p^0 . Разность $p^0 - p = \Delta p$ называется абсолютным понижением давления пара над раствором. Эта величина, отнесенная к давлению пара чистого растворителя, т.е. $(p^0 - p)/p^0 = \Delta p/p^0$, называется относительным понижением давления пара.

Согласно закону Ф.М. Рауля (1886):

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного нелетучего вещества

$$(p^0 - p)/p^0 = X_A = n_A/(n_A + n_B) = m_A/M_A(m_A/M_A + m_B/M_B).$$

Понижение давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем вызывает повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем – следствие закона Рауля

$$\Delta t = Kc_m = Km_{р.в} 1000/Mm_{р-ля}; \Delta t_{кип} = t_{кип.р-ра} - t_{кип.ч.р-ля}; \Delta t_{зам} = t_{зам.р-ля} - t_{зам.ч.р-ля}$$

где K – коэффициент пропорциональности, в случае повышения температуры кипения, называется эбуллиоскопической константой для данного растворителя (K_b), а в случае понижения температуры замерзания – криоскопической константой (K_f). Эти константы численно различны для одного и того же растворителя.

Растворы электролитов и их свойства

Взаимодействие с растворителем растворенного вещества может вызвать распад последнего на ионы.

Распад растворенного вещества на ионы под действием молекул растворителя называется *электролитической диссоциацией* или *ионизацией веществ в растворах* – С. Аррениус, теория электролитической диссоциации.

Основные положения теории электролитической диссоциации:

1) электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на положительные и отрицательные ионы;

2) под действием электрического тока положительно заряженные ионы движутся к катоду, отрицательно заряженные ионы – к аноду. Поэтому первые называются катионами, вторые – анионами;

3) диссоциация процесс обратимый, поскольку параллельно идет распад молекул на ионы (диссоциация) и процесс соединения ионов в молекулы (ассоциация).

Вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на положительно заряженные (катионы) и отрицательно заряженные (анионы) ионы, называются *электролитами*.

Электролиты при растворении в воде практически полностью диссоциирующие на ионы называются *сильными*.

Электролиты при растворении в воде, диссоциирующие на ионы лишь частично, называются *слабыми*.

Отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества, называется *степенью электролитической диссоциации* (α):

$$\alpha = N_{\text{и}}/N_0$$

где $N_{\text{и}}$ – число молекул распавшихся на ионы; N_0 – общее число молекул в растворе.

По степени диссоциации электролиты делятся на: сильные – $\alpha > 30\%$; средней силы – $3\% < \alpha < 30\%$; слабые – $\alpha < 3\%$.

Вант-Гоффа Я.Г. для использования уравнений, которые описывают свойства неэлектролитов, ввел в эти уравнения поправочный коэффициент i – изотонический коэффициент, Изотонический коэффициент зависит от природы раствора и его концентрации, но для одного и того же раствора значение изотонического коэффициента одинаково. Таким образом, для растворов электролитов:

$$p_{\text{осм}} = icRT; (p^\circ - p)/p^\circ = iX_A = in_A/(n_A + n_B) = im_A/M_A(m_A/M_A + m_B/M_B);$$

$$\Delta t = iKc_m = iKm_{\text{р.в}}1000/Mm_{\text{р-ля}}.$$

Степень электролитической диссоциации связана с изотоническим коэффициентом соотношением: $\alpha = (i - 1)/(n - 1)$.

Ионное произведение воды

Вода является слабым электролитом и диссоциирует



Запишем выражение для константы равновесия данной реакции

$$K_d = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56 \text{ моль/дм}^3.$$

Тогда $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

Это произведение названо *ионным произведением воды*

$$K_{\text{и}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

При добавлении кислоты концентрация ионов водорода увеличивается и соответственно уменьшается концентрация гидроксид-ионов, поскольку при данной температуре ионное произведение воды – величина постоянная. При добавлении щелочи наблюдается обратная зависимость. Таким образом, концентрация ионов водорода в растворе может служить мерой кислотности или щелочности среды.

В кислых растворах $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/дм³, в щелочных $[\text{H}^+] < < 10^{-7}$ моль/дм³, нейтральных $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/дм³.

Прологарифмировав ионное произведение воды, получим:

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14.$$

Серенсен П. (1909) ввел:

Отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов называется *водородным показателем*

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

Отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксильных ионов называется *гидроксильным показателем*

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

Получим соотношение

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Для нейтральной среды $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$, для кислых растворов $\text{pH} < 7$, а для щелочных $\text{pH} > 7$.

Специальные вещества, с помощью которых можно приблизительно оценить реакцию раствора, называются *индикаторами*.

Гидролиз солей

Реакция обменного разложения растворенного вещества с водой, называется *гидролизом*.

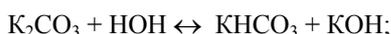
Продукты гидролиза называются *гидратами*.

Гидролиз соли, образованной сильным основанием и сильной кислотой, практически не идет, pH растворов таких солей 7. Например: NaNO_3 гидролизу не подвергается.

Гидролиз соли, образованная сильным основанием (NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$) и слабой кислотой (H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_3 , H_2S , HCN), протекает стадийно, по аниону, в результате создается щелочная среда ($\text{pH} > 7$):



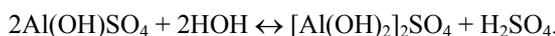
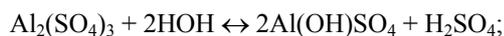
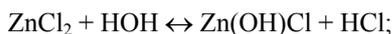
Очевидно, чем слабее кислота, тем гидролиз протекает интенсивнее. Гидролиз многозарядного аниона протекает ступенчато в связи со ступенчатой диссоциацией многоосновных кислот и при обычных условиях протекает по первой ступени. Например:



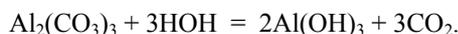
Гидролиз соли, образованной слабым основанием ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и т.п.) и сильной кислотой (HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4), происходит по катиону. В результате в растворе создается кислая среда ($\text{pH} < 7$):



Гидролиз многозарядного катиона протекает ступенчато в связи со ступенчатой диссоциацией оснований и при обычных условиях протекает по первой ступени (для металлов Me^{2+}) и по 1,2 ступеням (для Me^{3+}). Например:

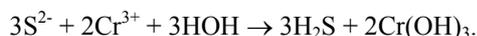
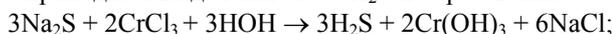


Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, протекает по аниону и по катиону. При этом образуются малорастворимые слабые основания и слабые кислоты:



Гидролиз протекает необратимо и характер среды определяется относительной силой образующихся продуктов ($\text{pH} \approx 7$).

Если в раствор гидролизующейся соли ввести реактив, связывающий образующиеся ионы H^+ и OH^- , то в соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесие смещается в сторону усиления гидролиза, в результате гидролиз может протекать полностью, до образования его конечных продуктов. При этом ионы H^+ или OH^- можно связать в молекулы воды, вводя в раствор не только щелочь или кислоту, но и другую соль, гидролиз которой приводит к накоплению в растворе ионов H^+ или OH^- . Эти ионы будут нейтрализовывать друг друга, что вызовет взаимное усиление гидролиза обеих солей и в результате – образование конечных продуктов гидролиза. Например, при смешивании растворов Na_2S и CrCl_3 , в которых соответственно имеется избыток ионов H^+ и OH^- , взаимное усиление гидролиза приводит к выделению газа H_2S и образованию осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



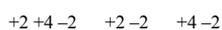
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ОВР)

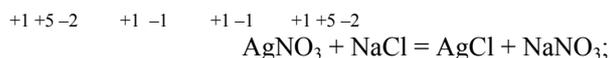
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – самые распространенные и играют большую роль в природе и технике. Они являются основой жизнедеятельности. С ними связано дыхание и обмен веществ в живых организмах, гниение и брожение, фотосинтез в зеленых частях растений. Их можно наблюдать при сгорании топлива, в процессах коррозии металлов и при электролизе. Они лежат в основе металлургических процессов и круговорота элементов в природе. С их помощью получают аммиак, щелочи, азотную, соляную и серную кислоты и многие другие ценные продукты. Благодаря окислительно-восстановительным реакциям происходит превращение химической энергии в электрическую в гальванических элементах, аккумуляторах и топливных элементах.

Что же представляют собой окислительно-восстановительные реакции?

Все химические реакции можно разделить на два типа:

1) реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, например:





2) реакции, идущие с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ, например:



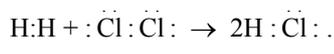
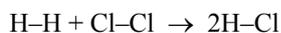
Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются *окислительно-восстановительными*.

Реакции, связанные с передачей электронов, в результате этого изменяется степень окисления одного или нескольких участвующих в реакции элементов, называются *окислительно-восстановительными*.

Степень окисления характеризует состояние атома в молекуле. Иногда ее называют окислительным числом (в переводе с английского oxidation number). Число электронов, смещенных от атома данного элемента к другим атомам или от других атомов к атомам данного элемента, называется *степенью окисления* (окислительное число, о.ч.).

Электрический заряд данного атома, вызванный смещением валентных электронов к более электроотрицательному атому, называется *степенью окисления* (окислительное число, о.ч.).

Степень окисления не всегда совпадает со значением валентности, так как валентность, в широком смысле слова, показывает сколько связей образует данный атом с другими атомами и не учитывает распределение электронной плотности между атомами:



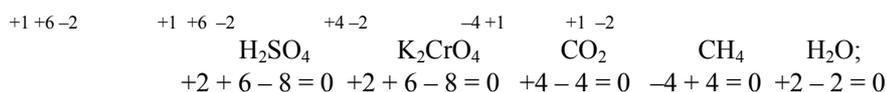
Степень окисления элемента в соединении определяется числом электронов, смещенных от атома данного элемента к другим атомам (при положительной окисленности) или от других атомов к атомам данного элемента (при отрицательной окисленности). Если молекула образована одним и тем же атомом (H_2 , Cl_2), то электронная плотность распределена равномерно и степень окисления равна нулю.

Для вычисления степени окисления элемента в соединении следует исходить из следующих положений:

1) степень окисления элементов в простых веществах принимаются равными нулю



2) алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов входящих в состав молекул равна нулю, например:



3) постоянную степень окисления в соединениях проявляют щелочные металлы (+1), металлы главной подгруппы II группы, цинк и кадмий (+2);

4) водород проявляет степень окисления (+1) во всех соединениях, кроме гидридов металлов (NaH^{-1} , CaH_2^{-1} и др.), где степень окисления его равна -1 ;

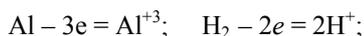
5) степень окисления кислорода в соединениях равна -2 , за исключением пероксидов (-1) и фторида кислорода OF_2 (+2).

6) фтор во всех соединениях (-1);

7) все металлы имеют положительную степень окисления.

Для объяснения окислительно-восстановительных реакций в настоящее время применяют *электронную теорию Михайленко и Писаржевского* (1904 г.). Ее основные положения:

1) окисление – это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Степени окисления при этом повышаются, например:



2) восстановление – это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Степени окисления при этом понижаются, например:



3) окислители – частицы (атом, молекула или ион), принимающие электроны. Во время окислительно-восстановительной реакции они восстанавливаются;

4) восстановители – частицы (атом, молекула или ион), отдающие электроны. Во время окислительно-восстановительной реакции они окисляются.

Окислительно-восстановительные реакции представляют собой диалектическое единство одновременно протекающих двух противоположных процессов – окисления и восстановления. В этих реакциях число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем. При этом независимо от того, переходят ли электроны с одного атома на другой полностью или лишь частично оттягиваются к одному из атомов, условно говорят только об отдаче и присоединении электронов.

Восстановителями могут быть:

- 1) нейтральные атомы металлов и некоторые неметаллы (Zn^0 , Mg^0 , C^0 и др.);
- 2) отрицательно заряженные ионы неметаллов (S^{-2} , I^- , ...);
- 3) положительно заряженные ионы металлов с низшей степенью окисления (Sn^{+2} , Pb^{+2});
- 4) сложные кислородосодержащие ионы с низшей степенью окисления (SO_3^{-2} , NO_2^- , $S_2O_3^{-2}$...);
- 5) катод.

Наиболее употребляемыми восстановителями на практике являются: C, CO, H_2 , Zn, Ca, Mg, Al, Fe, H_2S , Na, Na_2S , SO_2 , $Na_2S_2O_3$, HI, KI, HBr, HCl, $SnCl_2$, HNO_2 , NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , NO, H_3PO_3 , H_3AsO_3 , $K_4[Fe(CN)_6]$, альдегиды, спирты, муравьиная и щавелевая кислоты, глюкоза.

Окислителями могут быть:

- 1) нейтральные молекулы неметаллов (O_2^0 , O_3^0 , Cl_2^0 ...);
- 2) положительно заряженные ионы металлов в высшей степени окисления (Fe^{+3} , Cu^{+2} ...);
- 3) сложные кислородосодержащие ионы в высшей степени окисления (CrO_4^{-2} , $Cr_2O_7^{-2}$, MnO_4^- ...);
- 4) анод.

В качестве окислителей на практике используют:

O_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_3 , $KMnO_4$, K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 , $H_2SO_{4(к)}$, CuO, Ag_2O , PbO_2 , $Pb(CH_3COO)_2$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $K_3[Fe(CN)_6]$.

Вещества, в которых элемент имеет промежуточную степень окисления, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства ($Na_2S^{+4}O_3$, $Mn^{+4}O_2$...).

Методы составления уравнений реакций

При составлении уравнений ОВР, для удобства, в исходных веществах в начале следует восстановитель, затем окислитель и среда (если это необходимо); в продуктах реакции – продукты окисления, затем восстановления и другие вещества.

Применяются два метода составления уравнений реакции:

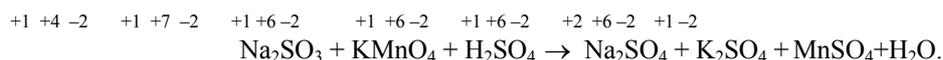
1) *метод электронного баланса* – предусматривает составление только электронного баланса для частиц, которые окисляются и восстанавливаются. Уравнивание окислительно-восстановительных реакций производится методом электронного баланса по следующей схеме:

- а) расставить степени окисления элементов в ОВР;
- б) найти элементы, изменившие степень окисления (окислитель и восстановитель);
- в) составить электронный баланс;
- г) определить количество потерянных и принятых электронов;
- д) определить общее наименьшее кратное и коэффициенты в уравнениях электронного баланса, Эти коэффициенты называются основными;
- е) перенести эти коэффициенты в ОВР;
- ж) определить число молекул среды, участвующих в реакции;
- з) уравнивать количество водорода до и после реакции;
- и) проверить сумму кислорода до и после реакции (она должна быть равна);

Рассмотрим на примере следующей реакции:

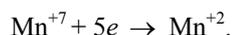
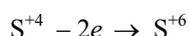


Определяют окислительные числа элементов до и после реакции:

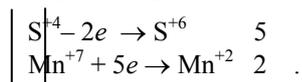


Находят окислитель и восстановитель. Сера в Na_2SO_3 повышает свою степень окисления, т.е. теряет электроны, является восстановителем и в процессе реакции окисляется. Марганец в $KMnO_4$ понижает свою степень окисления, т.е. присоединяет электроны, является окислителем и в процессе реакции восстанавливается, следовательно, в этой реакции Na_2SO_3 – восстановитель, $KMnO_4$ – окислитель.

Составляют электронный баланс, для этого записывают в левой части начальное состояние серы и марганца, а в правой – конечное и определяют количество потерянных S^{+4} и принятых Mn^{+7} электронов:



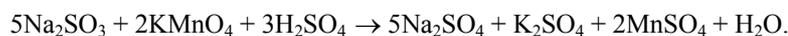
Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему числу электронов принятых окислителем. Определяют общее количество отданных и принятых электронов (общее наименьшее кратное), оно равно 10. Следовательно, 10 электронов теряют 5 атомов серы и присоединяют 2 атома марганца.



Переносят эти коэффициенты в уравнение реакции:



Определяют число молекул H_2SO_4 , участвующих в реакции образования молекул MnSO_4 и молекулы K_2SO_4 , и ставят коэффициент к серной кислоте



По количеству атомов водорода в серной кислоте определяют число молекул воды



Правильность расстановки коэффициентов проверяют по числу атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

2) *метод полуреакций* (ионно-электронный метод) – предусматривает при составлении ионных реакций для процесса восстановления и окисления записывать сильные электролиты в виде ионов, а слабые – в виде молекул. В этом методе применяются не гипотетические ионы, а реально существующие, а также наглядно видна роль среды как активного участника процесса. Наконец, при использовании метода полуреакций не нужно знать все получающиеся вещества: они появляются в уравнении реакции при его выводе. При составлении уравнений методом полуреакций следует учитывать следующие факторы:

а) записывать в ионном виде восстановитель, окислитель и продукты их взаимодействия, а затем приступить к составлению уравнений полуреакций;

б) если исходное вещество содержит больше кислорода, чем продукт реакции, то освобождающийся кислород в форме O^{2-} связывается в кислых растворах ионами H^+ в воду ($\text{O}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$), в нейтральных растворах – гидроксид-ион ($\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$);

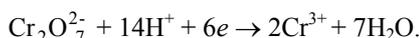
в) если исходное вещество содержит меньше атомов кислорода, чем продукты реакции, то недостаток их восполняется в кислых и нейтральных растворах за счет молекул воды ($\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$), а в щелочных – за счет гидроксид-иона ($2\text{OH}^- = \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$);

г) суммарное число и знак электрических зарядов слева и справа от знака равенства должны быть равны.

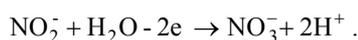
Само название этого метода предусматривает раздельное составление ионных реакций для процесса окисления и процесса восстановления с последующим суммированием их в общее ионное уравнение. В ионную схему включают те частицы, которые подвергаются изменению, т.е. проявляют восстановительные или окислительные свойства, а также частицы, характеризующие среду: кислую – ион H^+ , щелочную – OH^- и нейтральную – молекула H_2O . Этот метод удобно использовать в том случае, когда реакция протекает в растворе.

Рассмотрим на примере реакции взаимодействия KNO_2 с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде.

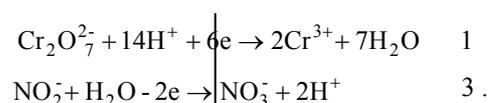
Определяют окислитель и восстановитель. Окислителем в этой реакции является ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В кислой среде он принимает 6 электронов и восстанавливается в 2 иона Cr^{3+} , а освободившийся кислород вместе с ионом H^+ среды образует молекулы воды



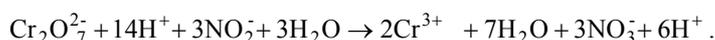
Это уравнение первой полуреакции – восстановление окислителя. Восстановителем является ион NO_2^- . Он отдает два электрона и окисляется до иона NO_3^- . Получающийся в ходе реакции ион NO_3^- содержит больше кислорода, чем ион NO_2^- . Недостающее количество кислорода пополняется за счет молекулы воды, при этом освобождается два иона H^+ .



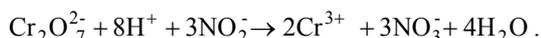
Общее число электронов, отдаваемых восстановителем и присоединяемых окислителем, должно быть равно. В нашем примере равно 6. Отсюда, записав уравнения обеих полуреакций, находят коэффициенты для окислителя и восстановителя:



Суммируют электронно-ионные уравнения (предварительно умноженные на коэффициенты)



Сокращают подобные члены и находят ионное уравнение:



По этому ионному уравнению составляют молекулярное уравнение, для чего каждому аниону приписывают соответствующий катион, а каждому катиону – соответствующий анион. И, как обычно, сначала записывают формулы молекул восстановителя, затем – окислителя и среды



Следует отдавать предпочтение методу полуреакций и применять его при составлении уравнений всех окислительно-восстановительных реакций, которые протекают в водных растворах.

Влияние среды

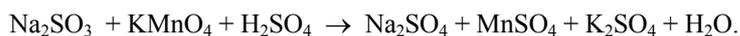
Реакции окисления-восстановления могут протекать в различных средах: в кислой (избыток H^+ – ионов), нейтральной (H_2O) и щелочной (избыток гидроксид – ионов OH^-). В зависимости от среды может меняться характер протекания реакции между одними и теми же веществами. Среда влияет на изменение степеней окисления атомов. Так, например, ион MnO_4^- , придающий раствору малиновую окраску, в кислой среде восстанавливается до Mn^{2+} , в нейтральной – до MnO_2 , а в щелочной – до MnO_4^{2-} . Схематически эти изменения можно представить так:



Реакции в кислой среде

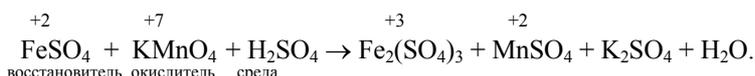
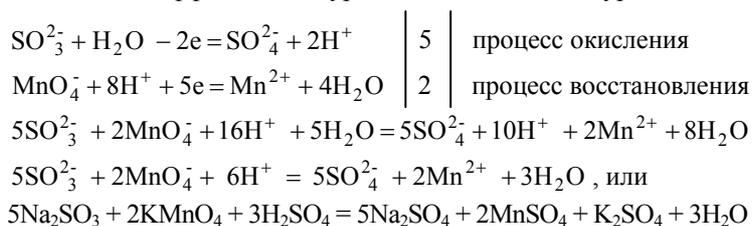
Обычно для создания в растворе кислой среды используют разбавленную серную кислоту, так как в присутствии более сильных окислителей не проявляет окислительных свойств. Азотную и соляную кислоты используют редко: азотная кислота сама является окислителем, соляная кислота способна окисляться. В кислой среде все вновь образующиеся ионы металла с зарядом +1; +2; +3, с кислотным остатком среды образуют соли, а кислород окислителя с водородом среды образует молекулу воды.

Рассмотрим на примерах следующих реакций:

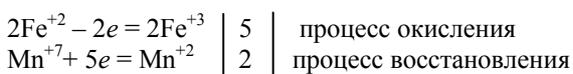


восстановитель окислитель среда

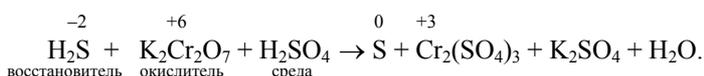
Расставим коэффициенты в уравнении методом полуреакций.



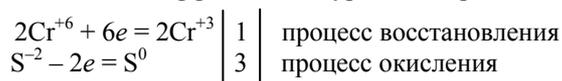
Расставим коэффициенты в уравнении реакций методом электронного баланса:



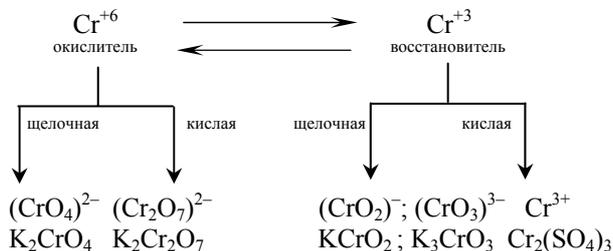
Если число электронов принимаемых окислителем и теряемых восстановителем нечетно, а в результате получается четное число атомов, то коэффициенты надо удвоить



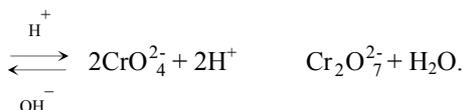
Расставим коэффициенты в уравнении реакции методом электронного баланса:



Хром в своих соединениях имеет наиболее характерные степени окисления +6 и +3. В первом случае соединения хрома проявляют свойства окислителей, во втором восстановителей.



В зависимости от реакции среды имеют место переходы:

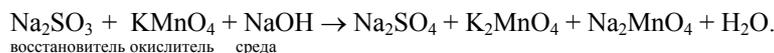


В кислой среде ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – сильные окислители, они восстанавливаются до соединения Cr^{3+} . В щелочной среде ионы $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ окисляются до ионов CrO_4^{2-} .

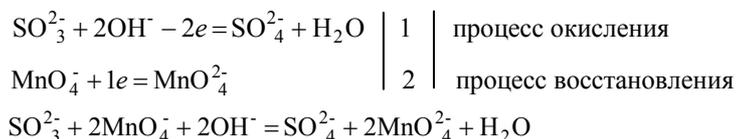
Реакции в щелочной среде

Для создания щелочной среды применяют растворы гидроксида калия и гидроксида натрия. В результате реакции, вновь образующиеся анионы кислотных остатков взаимодействуют с металлом среды и образуют соли.

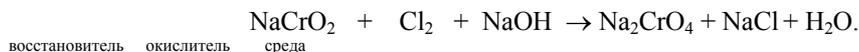
Рассмотрим на примерах следующих реакций:



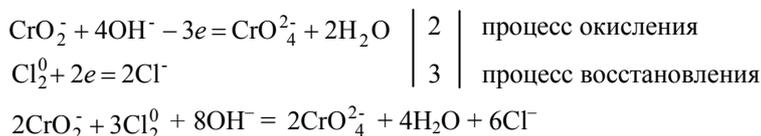
Расставим коэффициенты методом полуреакций:



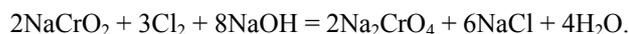
или



Расставим коэффициенты методом полуреакций:

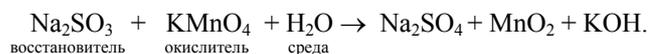


или

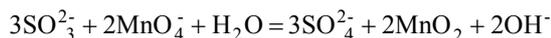
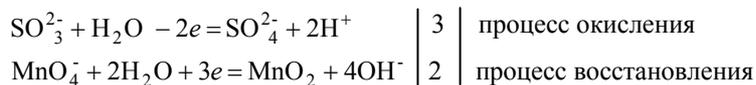


Реакции в нейтральной среде

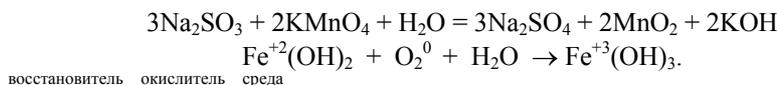
Рассмотрим на примерах следующих реакций:



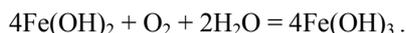
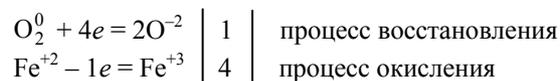
Расставим коэффициенты методом полуреакций:



или



Расставим коэффициенты методом электронного баланса:



Окислительно-восстановительные эквиваленты

В данных реакциях необходимо правильно вычислять эквивалентные массы окислителя и восстановителя:

1) отношение молекулярной массы окислителя к количеству электронов, принятых одной молекулой окислителя, называется *эквивалентной массой окислителя*

$$M_3(\text{окислителя}) = M(\text{окислителя})/\text{число принятых электронов};$$

2) отношение молекулярной массы восстановителя к числу потерянных электронов одной молекулой называется *эквивалентной массой восстановителя*

$$M_3(\text{восстановителя}) = M(\text{восстановителя})/\text{число отданных электронов}.$$

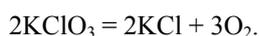
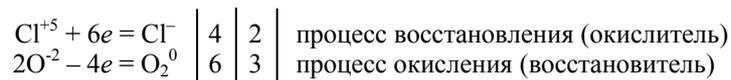
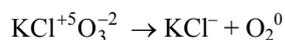
Классификация окислительно-восстановительных реакций

Все окислительно-восстановительные реакции разделяются на четыре группы:

1) реакции, в ходе которых окислитель и восстановитель находятся в разных молекулах, называются межмолекулярными.

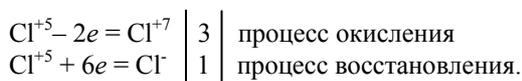
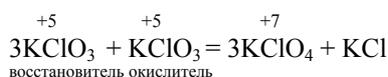
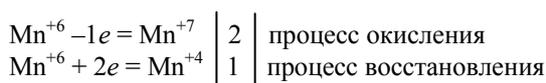
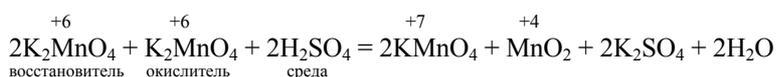
2) реакции, в ходе которых окислитель и восстановитель (атомы разных элементов) находятся в составе одной и той же молекулы, называются внутримолекулярными.

Например, к ним относятся реакции термического разложения:



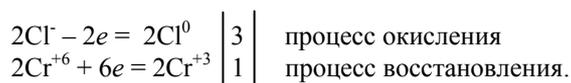
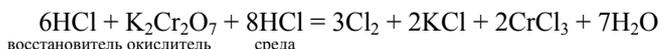
3) реакции, в ходе которых происходит изменение степеней окисления одного и того же элемента в одной и той же молекуле, называются реакциями диспропорционирования (дисмутации, самоокисления-самовосстановления). Протекание таких реакций сопровождается одновременным увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того же элемента (по сравнению с первоначальным). Очевидно, реакции диспропорционирования возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления. Примером может служить превращение манганата калия ($\text{Mn}^{+4}\text{O}_2 \leftarrow \text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4 \rightarrow \text{KMn}^{+7}\text{O}_4$);

азотистой кислоты ($\text{N}^{+2}\text{O} \leftarrow \text{HN}^{+3}\text{O}_2 \rightarrow \text{HN}^{+5}\text{O}_3$); хлората калия ($\text{KCl} \leftarrow \text{KCl}^{+5}\text{O}_3 \rightarrow \text{KCl}^{+7}\text{O}_4$) и др.



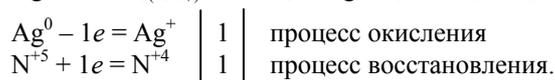
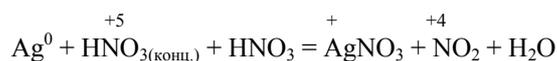
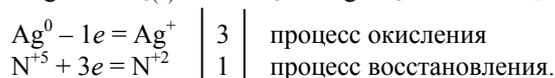
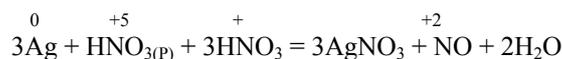
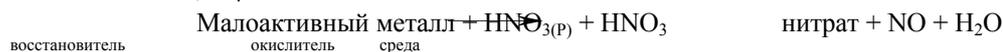
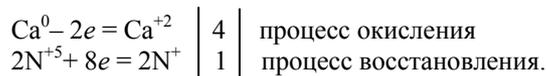
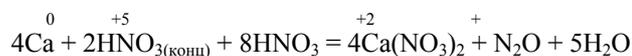
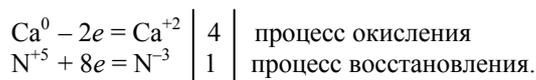
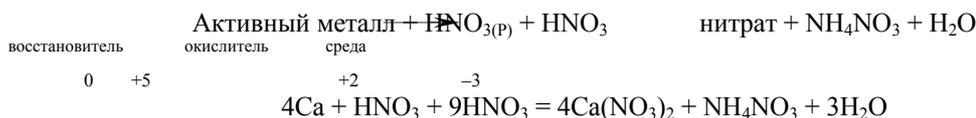
4) особые случаи ОВР:

а) *восстановитель и среда одно и то же вещество:*



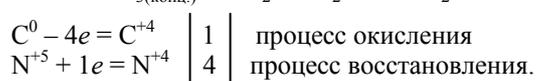
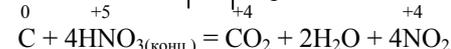
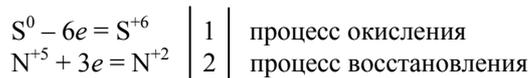
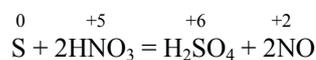
б) окислитель и среда одно и то же вещество:

– реакции с азотной кислотой. Азотная кислота, как правило, является окислителем. Окислитель N^{+5} , а H^+ не принимает участие в окислительно-восстановительных реакциях, поэтому из азотной кислоты металлы не вытесняют молекулярный водород. При взаимодействии HNO_3 с металлами образуются нитраты соответствующих металлов. Активные металлы (Mg, Ca, Zn и др.) восстанавливают разбавленную HNO_3 до NH_3 , а концентрированную HNO_3 до N_2O . Малоактивные металлы (Cu, Hg, Ag) восстанавливают разбавленную HNO_3 до NO, а концентрированную HNO_3 – до NO_2 .



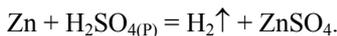
Продукты восстановления HNO_3 различны и зависят как от концентрации самой HNO_3 так и от активности восстановителя.

С неметаллами HNO_3 восстанавливается чаще до NO или NO_2 (реже). При этом неметалл полностью окисляется и превращается в высшую кислоту или в ангидрид, если кислота неустойчива, например:

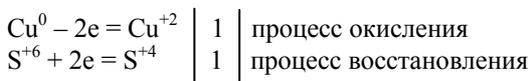
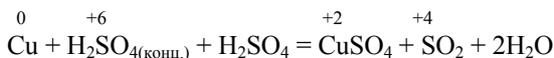
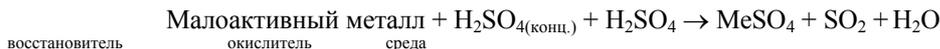
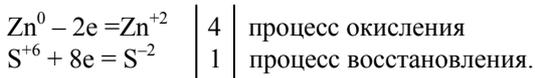
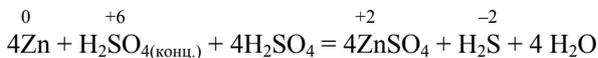
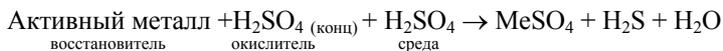


– реакции с серной кислотой. В разбавленной серной кислоте окислителем является ион водорода (H^+) и поэтому разбавленная H_2SO_4 взаимодействует только с активными металлами, при этом выделяется молекулярный водород:

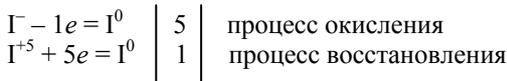
Активный металл + H₂SO₄ → H₂↑ + сульфат
восстановитель окислитель



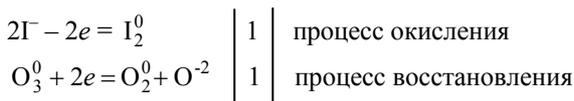
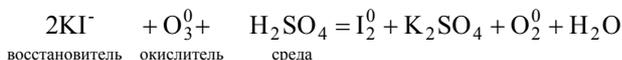
В концентрированной серной кислоте окислителем является S⁺⁶ –ионы. Поэтому концентрированная серная кислота реагирует с активными и неактивными металлами, неметаллами и сложными веществами, восстанавливаясь при этом до H₂S и SO₂, соответственно. Например:



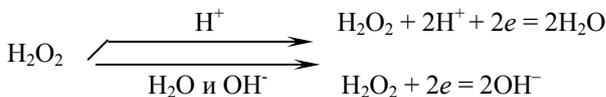
в) окислитель и восстановитель один и тот же элемент, входящий в состав различных молекул в разных степенях окисления. Атом в высшей степени окисления становится окислителем, а в низшей – восстановителем. После реакции оба атома переходят в одно и то же промежуточное состояние.



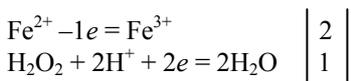
г) реакции с участием озона. Озон всегда является окислителем. В окислительно-восстановительных реакциях с участием озона всегда выделяется кислород:



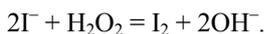
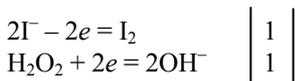
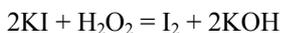
д) реакции с участием пероксида водорода. Пероксид водорода содержит кислород в промежуточной степени окисления, поэтому в реакциях может выступать в роли окислителя, и в роли восстановителя, а также участвовать в реакции диспропорционирования. Пероксид водорода восстанавливается в зависимости от среды:



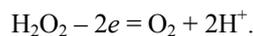
где он выступает как окислитель, например:



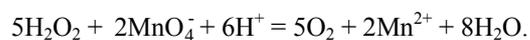
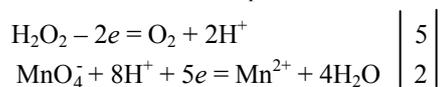
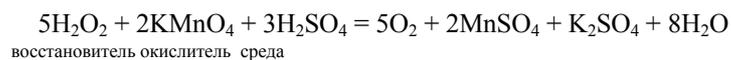
или



Однако, встречаясь с сильным окислителем, таким, как перманганат калия KMnO_4 , персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, пероксид водорода выступает как восстановитель:



Например:



ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Электродные потенциалы

Область химии, которая изучает процессы возникновения разности потенциалов и превращение химической энергии в электрическую, а также осуществление химических реакций за счет затраты электрической энергии, называется *электрохимией*.

При погружении металла в воду или раствор его соли на границе раздела двух фаз (металл-раствор) возникает двойной электрический слой, характеризующийся некоторой разностью электростатических потенциалов.

Разность потенциалов, возникающая между металлом и окружающей его жидкой средой, называется *электродным потенциалом* (φ). Экспериментально абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно. Поэтому применяют метод сравнения, т.е. определяют разность потенциалов между электродным потенциалом исследуемой системы и потенциалом электрода сравнения.

Устройство водородного электрода показано на рис. 6. Он состоит из платиновой пластинки, покрытой электролитически осажденной платиной. Электрод погружен в 1 М раствор серной кислоты (активность ионов водорода равна 1) и омывается струей газообразного водорода под давлением 101 325 Па и $T = 298$ К. При насыщении платины водородом на поверхности металла устанавливается равновесие $\text{H}_2 = 2\text{H}$, а на границе электрода с раствором $\text{H} = \text{H}^+ + e$, суммарный процесс выражается уравнением $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$.

Если пластинку металла, погруженного в 1 М раствор соли этого металла, соединить внешним проводником со стандартным водородным электродом, а растворы электролитическим ключом, то получим гальванический элемент (рис. 7). Электродвижущая сила этого гальванического элемента будет являться величиной стандартного электродного потенциала данного металла (φ°).

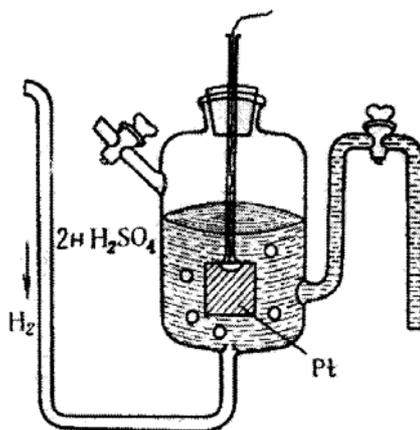


Рис. 6 Нормальный водородный электрод

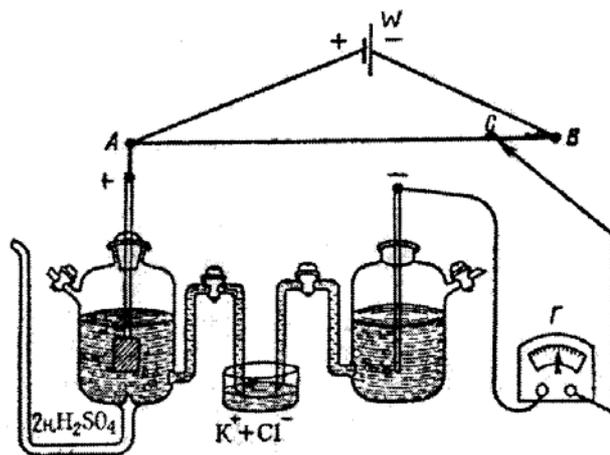


Рис. 7 Установка для определения потенциала:
 W – элемент Вестона; AB – сопротивление;
 C – скользящий контакт; Г – гальванометр

Электродный потенциал, отвечающий стандартным условиям, называется *стандартным электродным потенциалом* (φ°). Для водородного электрода $\varphi^\circ = 0$.

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получают ряд напряжений, или ряд стандартных электродных потенциалов.

Ряд напряжений характеризует некоторые свойства металлов:

а) чем меньше электродный потенциал металла, тем легче он окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов;

б) металлы, стоящие до водорода, вытесняют водород из разбавленных кислот;

в) каждый металл ряда, не разлагающий воду, вытесняет металлы, имеющие более положительные значения электродных потенциалов из растворов их солей;

г) металлы, имеющие электродный потенциал меньше чем магний, вытесняют водород из воды;

д) чем больше отличаются металлы значениями электродных потенциалов, тем большее значение э.д.с. будет иметь построенный из них гальванический элемент.

Зависимость величины электродного потенциала (φ) от природы металла, активности его ионов в растворе и температуры выражается уравнением Нернста

$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi^\circ_{\text{Me}} + (RT/nF) \ln a_{\text{Me}^{n+}},$$

где $\varphi^\circ_{\text{Me}}$ – стандартный электродный потенциал металла; $a_{\text{Me}^{n+}}$ – активность ионов металла в растворе.

При стандартной температуре 25 °С, для разбавленных растворов заменяя активность (а) концентрацией (С), натуральный логарифм десятичным и подставляя значения R , T и F , получим

$$\varphi = \varphi^\circ + (0,0591 \lg c)/n.$$

Гальванический элемент

Устройства, в которых происходит превращение энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую энергию, называются *гальваническими элементами*.

Всякий гальванический элемент состоит из двух электродов – металлов, погруженных в растворы электролитов и сообщающихся между собой через пористую перегородку.

Электрод, на котором в ходе реакции происходит процесс окисления, называется *анодом* (заряжен отрицательно).

Электрод, на котором в ходе реакции происходит процесс восстановления, называется *катодом* (заряжен положительно).

Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность потенциалов двух окислительно-восстановительных систем, соединенных между собой.

Максимальное напряжение гальванического элемента, отвечающее обратимому протеканию происходящей в нем реакции, называется *электродвижущей силой элемента* (E , э.д.с.).

Если реакция осуществляется в стандартных условиях ($c = 1$ моль/дм³, $t = 25$ °С, $P = 760$ мм рт.ст. = 1 ат = 101 325 Па), то наблюдаемая э.д.с. называется *стандартной электродвижущей силой* (E_0).

Для гальванического элемента в стандартных условиях E_0 равна

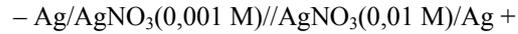
$$E_0 = \varphi^\circ_{\text{к}} - \varphi^\circ_{\text{а}}.$$

При условиях отличных от стандартных E вычисляется

$$E = \varphi_k - \varphi_a.$$

Необходимую для работы разность электродных потенциалов можно создать, используя один и тот же раствор разной концентрации и одинаковые электроды.

Гальванический элемент, составленный из одинаковых электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита, различающиеся только концентрацией, называется *концентрационным*.



Аккумуляторы и топливные элементы

Гальванические элементы многоразового и обратимого действия, способные превращать накопленную химическую энергию в электрическую при разрядке, а электрическую в химическую, создавая ее запас в процессе зарядки, называются *аккумуляторами*.

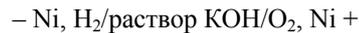
Гальванические элементы, в которых протекают практически обратимые реакции, называются *аккумуляторами*.

Аккумуляторы бывают:

Аккумулятор	Схема аккумулятора	э.д.с., В
1) кадмиево-никелевый	а) – Cd/p-p KOH//Ni ₂ O ₃ /Ni +	1,4
2) железо-никелевый	б) – Fe/p-p KOH//Ni ₂ O ₃ /Ni +	
3) серебряно-цинковый	в) – Zn/p-p KOH//AgO/Ag +	1,85
4) свинцовый	г) – Pb/p-p H ₂ SO ₄ // PbO ₂ /Pb +	2,00

Элементы, при работе которых расходуются дешевые вещества (природный газ, керосин и т.д.), называются *топливными*.

Водородно-кислородный топливный элемент



Электролиз

Совокупность процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита, называется *электролизом*.

Электрод, на котором в ходе реакции происходит процесс восстановления, называется *катодом* (заряжен отрицательно).

Электрод, на котором происходит процесс окисления, называется *анодом* (заряжен положительно).

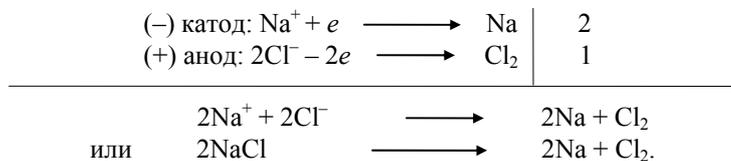
Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов, важнейшими являются: состав электролита, материал электродов и режим электролиза (температура, напряжение, плотность тока и др.).

Различают три типа электролиза:

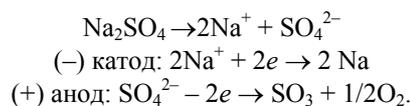
1 Электролиз расплава.

Если в расплав хлорида натрия погрузить инертные электроды (угольные) и пропустить постоянный электрический ток, то ионы будут двигаться к электродам: катионы Na⁺ к катоду, анионы Cl⁻ – к аноду.

Ионы натрия Na⁺, достигнув катода принимают от него электроны и восстанавливаются; ионы хлора Cl⁻, отдав электроны аноду, окисляются. Суммарное уравнение электролиза:



При электролизе расплавов, содержащих кислородсодержащие анионы, на аноде выделяется кислород. Это объясняется образованием при окислении на аноде неустойчивых частиц OH, SO₄ и т.д., сразу разлагающихся на устойчивый оксид неметалла и кислород. Схема электролиза расплава сульфата натрия может быть представлена следующим образом:



Суммарное уравнение электролиза расплава:

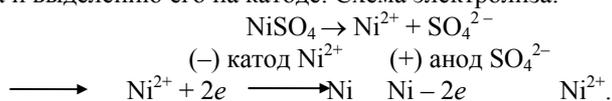


2 Электролиз с растворимым анодом.

Электролиз раствора сульфата никеля с никелевым анодом.

Стандартный электродный потенциал Ni – 0,25 В. Он несколько больше, чем потенциал разложения воды

(−0,41 В), поэтому на катоде в основном происходит восстановление ионов Ni^{2+} и выделение металла. На аноде – противоположный процесс-окисления металла, так как потенциал никеля намного меньше потенциала окисления воды (1,23 В) и потенциала окисления SO_4^{2-} ионов (2,01 В). Электролиз в данном случае сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде. Схема электролиза:



Электролиз может происходить только при определенной разности потенциалов, называемой потенциалом разложения. Потенциал разложения – минимально необходимая разность потенциалов, при которой начинается электролиз данного соединения. Она равна э.д.с. гальванического элемента, построенного из продуктов электролиза. Потенциал разложения связан с термодинамическими функциями, так как разложить вещество можно, только затратив такое же количество энергии, которое выделилось при его образовании. Поэтому при помощи электролиза можно выделить какой-либо один ион, обладающий меньшим потенциалом разложения. Потенциалы разложения простых соединений (HCl , HBr , HI) почти совпадают со стандартными окислительно-восстановительными потенциалами для реакций образования этих соединений. В более сложных случаях совпадение наблюдается менее отчетливо.

3 Электролиз растворов.

При рассмотрении электролиза водных растворов нельзя упускать из виду, что кроме молекул электролита, молекулы воды также могут подвергаться электрохимическому окислению или восстановлению. В этом случае нужно учитывать величину потенциала процесса восстановления ионов водорода, который зависит от концентрации H^+ . В нейтральной среде его значение равно −0,41 В.

Последовательность разрядки катионов при электролизе можно установить с помощью электрохимического ряда напряжений. Возможны три случая:

1 Катионы металлов, имеющие величину потенциала значительно более отрицательную, чем −0,41 В (потенциал выделения водорода) не восстанавливаются на катоде (от лития до алюминия включительно), а восстанавливаются молекулы воды.

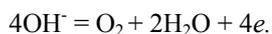
2 Катионы металлов, имеющих значения стандартных электродных потенциалов близких к значению потенциала выделения водорода (металлы средней части ряда Zn , Cr , Fe , Cd , Ni) восстанавливаются на катоде одновременно с молекулами воды.

3 Катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал больший чем потенциал выделения водорода, при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде.

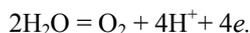
Если водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде будет протекать в порядке уменьшения алгебраической величины стандартного электродного потенциала. Так, из смеси катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} первыми будут восстанавливаться катионы серебра ($\varphi_0 = +0,80$ В), затем катионы меди ($\varphi_0 = +0,34$ В) и последними – катионы железа ($\varphi_0 = -0,44$ В).

Характер реакций протекающих на аноде зависит как от присутствия молекул воды, так и от вещества из которого сделан анод. Различают нерастворимые и растворимые аноды. Нерастворимые аноды изготавливают из графита, платины. При электролизе нерастворимые аноды не посылают электроны во внешнюю цепь, электроны посылаются в результате окисления анионов или молекул воды. При этом анионы бескислородных кислот при их достаточной концентрации окисляются довольно легко. Если же раствор содержит анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др.), то на аноде окисляются не эти ионы, а молекулы воды.

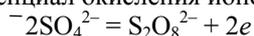
В зависимости от pH растворов окисление воды протекает по-разному. В щелочной среде по уравнению



В кислой или нейтральной среде



В рассматриваемых случаях электрохимическое окисление воды является энергетически наиболее выгодным процессом. Кислородсодержащие анионы или не способны окисляться, или их окисление протекает при очень высоких потенциалах. Например, потенциал окисления ионов SO_4^{2-}



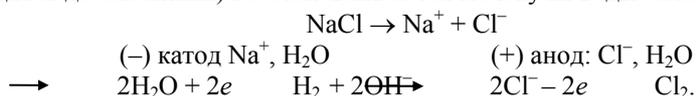
равен 2,01, что значительно превышает потенциал окисления воды 1,229 В.

В случае нерастворимого анода электроны во внешнюю цепь посылает сам анод. Растворимые аноды изготавливают из меди, серебра, цинка, кадмия и др.

Рассмотрим несколько примеров электролиза водных растворов электролитов:

а) *электролиз концентрированного раствора хлорида натрия с угольными электродами.*

В растворе находятся гидратированные ионы Na^+ и Cl^- , а также молекулы воды. При прохождении тока через раствор катионы Na^+ движутся к катоду, анионы Cl^- – к аноду. Однако реакции, протекающие на электродах существенно отличаются от реакций, идущих в расплаве соли. Так, на катоде вместо ионов натрия (в ряду напряжений он находится до алюминия) восстанавливаются молекулы воды. Схема электролиза:

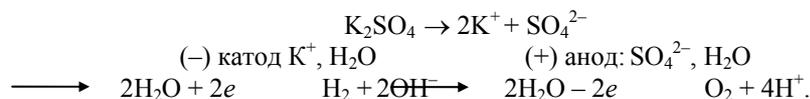


Суммарное уравнение: $2 \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH}$.

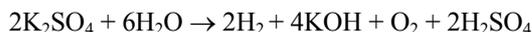
В результате электролиза на катоде выделяется водород на аноде – хлор, в прикатодном пространстве накапливается гидроксид натрия.

б) *электролиз раствора сульфата калия с угольными электродами.*

Поскольку калий в ряду напряжений стоит значительно раньше водорода, то у катода будет восстанавливаться вода, выделяться водород и накапливаться ионы OH^- . У анода выделяется кислород и накапливаются ионы H^+ . При перемешивании раствора он будет нейтральным. Схема электролиза:

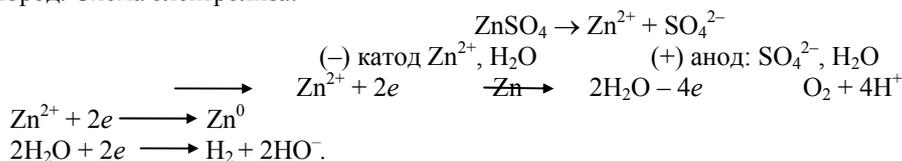


Суммарное уравнение электролиза:



в) *электролиз раствора сульфата цинка с инертными электродами.*

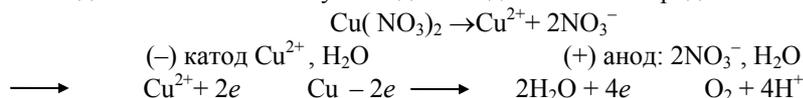
На катоде одновременно восстанавливаются ионы цинка и молекулы воды (электродный потенциал цинка – 0,76 В близок к потенциалу разложения воды – 0,41 В). На аноде окисляются молекулы воды и выделяется кислород. Схема электролиза:



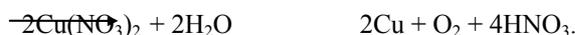
Суммарное уравнение $\text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Zn} + \text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

г) *электролиз раствора нитрата меди с инертными электродами.*

Стандартный электродный потенциал $\text{Cu} + 0,36 \text{В}$, поэтому на катоде восстанавливаются ионы Cu^{2+} и выделяется медь. На аноде окисляются молекулы воды и выделяется кислород. Схема электролиза:



Суммарное уравнение электролиза:



Законы электролиза

С количественной стороны процесс электролиза был впервые изучен в тридцатых годах XIX в. английским физиком Фарадеем, который установил два закона электролиза:

а) *Первый закон Фарадея:*

масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и эквивалентным массам соответствующих веществ;

б) *Второй закон Фарадея:*

при пропускании одинакового количества электричества через растворы или расплавы различных электролитов масса веществ, выделяющихся на электродах пропорциональна их химическим эквивалентам.

Оба закона объединяются общей формулой

$$m = M_{\text{э}} Jt / F = M_{\text{э}} Jt / 96\,500 = Q / 96\,500,$$

где m – масса окисленного или восстановленного вещества, г; $Q = Jt$ – количество электричества, прошедшего через электролит, Кл; J – сила тока, А; t – время, с; $F = 96\,500$ – постоянная Фарадея.

Если в результате электролиза выделяются газообразные вещества, то можно записать

$$V_0 = V_{\text{э}} Jt / 96\,500,$$

где V_0 – объем, выделившегося газа при нормальных условиях ($t = 0^\circ\text{C}$, $P = 760 \text{ мм рт.ст.} = 1 \text{ ат} = 101\,325 \text{ Па}$), дм^3 ; $V_{\text{э}}$ – эквивалентный объем, выделяющего газа, дм^3 .

При практическом проведении электролиза расход тока превышает количество его, рассчитанное согласно закону Фарадея. Происходит это вследствие протекания тех или иных побочных процессов, поэтому в электрохимии используют понятие выход по току (η). Отношение массы полученного веществ ($m_{\text{практ}}$) к массе, теоретически вычисленной ($m_{\text{теор}}$), называется *выходом по току*:

$$\eta = m_{\text{практ}} \cdot 100 \% / m_{\text{теор}}$$

Практическое применение электролиза

Процессы электролиза получили широкое и разностороннее применение в промышленности.

1 Электролизом расплавов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов получают Na, K, Ca, Mg и др.

Металлический алюминий получают электролизом раствора оксида алюминия в расплавленном криолите $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$.

Путем электролиза водного раствора поваренной соли получают едкий натр (каустическую соду) и хлор. Получение водорода, в больших количествах применяемого для синтеза NH_3 , HCl и др., осуществляется электролизом H_2O (используют не чистую воду, а растворы электролитов, ионы которых разряжаются труднее, чем H^+ и OH^-).

2 Электролитическое окисление в случае, если на аноде выделяются O_2 и Cl_2 , используют для окисления и хлорирования находящихся в растворе веществ. Электролитическое восстановление в случае, когда на катоде выделяется атомарный водород, часто применяется для гидрирования, находящихся в растворе неорганических и органических веществ.

3 Электролиз применяется для очистки и получения особо чистых материалов. Этот процесс называется рафинированием металлов. Чаще всего этот процесс используется для получения электролитически чистой меди. Листы неочищенной (черновой) меди служат анодом. Процесс сводится к растворению анода и выделению меди на катоде; электролит регенерируется и сохраняется в растворе.

4 Электролитическое покрытие металлов широко используется для никелирования, хромирования, серебрения, меднения. Процесс называется гальваностегией. Хромирование применяется для повышения коррозионной стойкости черных металлов, а также для увеличения твердости поверхностного слоя и сопротивления стиранию. Никелирование используется для изменения внешнего вида изделия. Цинкование и лужение – для защиты от коррозии. Меднение – для нанесения припоя и т.д. Гальваностегия осуществляется аналогично рафинированию меди. Покрываемое изделие служит катодом, покрывающий металл – анодом.

5 Гальванопластика – получение точных копий изделий с использованием электролиза. С ее помощью получают очень тонкослойные изделия для радиотехники и приборостроения. Например, на алюминиевую форму электролизом наносят слой меди нужной толщины. Затем алюминий растворяют в соляной кислоте или растворе щелочи, с которыми медь не реагирует. Получают изделие с толщиной стенок, исчисляемой микронами.

Электролиз нашел применение также для травления, оксидирования, полирования, заточки металлов и др.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Вещество, в узлах кристаллической решетки которого находятся сложные частицы, построенные за счет координации одним атомом (ионом) электронейтральных молекул или противоположно заряженных ионов и способные к самостоятельному существованию при переходе вещества в расплавленное или растворенное состояние, называется *комплексным или координационным соединением (КС)*.

Соединения, образованные из простых, способных к самостоятельному существованию молекул, называются *комплексными*.

Основы теории комплексных соединений (координационная теория) заложены А. Вернером (1893). Ее основные положения:

1) в молекуле любого комплексного соединения один из ионов, обычно положительно заряженный, занимает центральное место и называется комплексообразователем (к.о.). Ион или атом, занимающий центральное место и имеющий свободные орбитали, называется *комплексообразователем*.

Комплексообразователем может быть:

а) окисленный атом или положительно заряженные ионы d-, p-, f-элементы (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{4+}), очень редко s-элементы (Be^{2+});

б) нейтральный атом p-, d-, f- элемента, благородные газы (Ne, Kr ...);

в) отрицательно заряженные ионы (O^{2-} , S^{2-} , I^- , $\text{Br}^- \dots$).

2) вокруг комплексообразователя в непосредственной близости расположено (координировано) некоторое число противоположно заряженных ионов или электронейтральных молекул называемых лигандами. Ион (или молекула), имеющий атом с неподеленной электронной парой, называется *лигандом*.

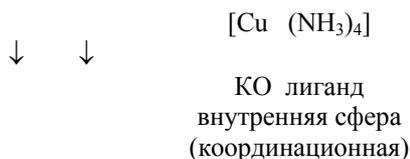
В качестве лигандов (аддендов) могут выступать:

а) нейтральные полярные молекулы: H_2O , NH_3 , CO , спирт;

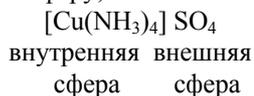
б) отрицательно заряженные ионы: F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , NO_2^- , NO_3^- , CNS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, OH^- ;

в) любые молекулы органические и неорганические способные к поляризации.

3) комплексообразователь и лиганд образуют внутреннюю координационную сферу соединения;



4) ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляют внешнюю координационную сферу;



5) число лигандов, окружающих центральный ион, называется *координационным числом*.

Число мест во внутренней сфере комплекса, которые могут быть заняты лигандами, называется *координационным числом* (к.ч.) или *координационной валентностью комплексообразователя*.

Координационное число обычно больше степени окисления комплексообразователя и очень часто равно удвоенной валентности комплексообразователя. Координационное число не является неизменной величиной для комплексообразователя и зависит от следующих факторов:

- 1) природы комплексообразователя;
- 2) заряда комплексообразователя;
- 3) природы лиганда;
- 4) концентрации и температуры;

5) от размера или от радиуса комплексообразователя и лиганда. Чем больше отношение $r_{\text{к.о.}}/r_{\text{л.}}$, тем больше координационное число.

Число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплекса, называется *координационной емкостью* лиганда. Лиганды, занимающие в координационной сфере одно место, называются *монодентатными*. Лиганды, занимающие в координационной сфере два или несколько мест, называются *полидентатными*.

Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой заряда комплексообразователя и зарядов всех лигандов: $[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]$ – заряд комплексного иона равен $(+2) + 0 \cdot 4 = +2$, т.е. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

По знаку заряда комплексного иона различают комплексные соединения:

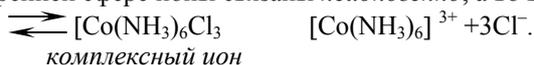
– катионные ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{Cl}_2$);

– анионные ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$);

– нейтральные ($[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$);

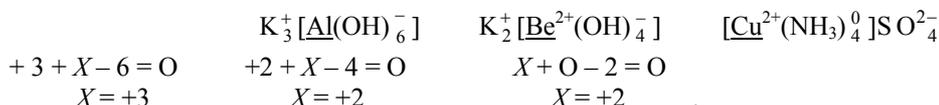
– комплексные соединения, состоящие из комплексных катионов и анионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Внутренняя сфера комплекса в значительной степени сохраняет стабильность при растворении. Ее границы показываются квадратными скобками. Ионы, находящиеся во внешней сфере, в растворах легко отщепляются. Поэтому говорят, что во внутренней сфере ионы связаны *неионогенно*, а во внешней – *ионогенно*

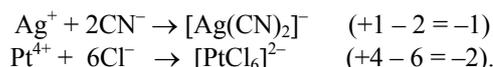


Сложный ион, который состоит из атома элемента в определенном валентном состоянии связанный с одной или несколькими молекулами или ионами, называется *комплексным ионом*.

Чаще всего комплексообразователь является заряженной частицей. Заряд комплексообразователя численно равен алгебраической сумме зарядов лигандов и ионов внешней сферы взятой с противоположным знаком. Например:



Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов составляющих его простых ионов. Например:



Входящие в состав комплекса электронейтральные молекулы (NH_3 , H_2O , C_2H_4 , CO и др.) не влияют на величину его заряда. Поэтому при определении заряда комплексных ионов их можно не учитывать.

Нейтральные молекулы или анионы, находящиеся во внутренней сфере комплексного соединения, могут быть последовательно замещены другими молекулами или анионами. Например, путем замещения молекул аммиака в комплексной соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ионами NO_2^- получают следующие соединения: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. При таком замещении постепенно изменяется и заряд комплексного иона, понижаясь от +3 до –3.

Классификация комплексных соединений.

Наиболее распространенной является классификация по виду (природе) лигандов:

а) комплексы, в которых лигандами служат молекулы аммиака, называются *аммиакатами*;

б) комплексы, в которых лигандом выступает вода, называются *аквакомплексами*;

в) комплексы, в которых лигандами являются анионы разных кислот, называются *ацидокомплексами*;

г) комплексы, в которых лигандами являются OH^- , называются *гидроксиокомплексами*;

д) комплексы, в которых лигандами являются разные частицы, называются *смешанными*.

Перечисленные типы комплексных соединений относятся к *одноядерным*, т.е. содержащим один центральный ион. Однако, существуют комплексные соединения, содержащие два и более центральных атомов во внутренней сфере, которые называются *многоядерными*.

Название комплексного соединения

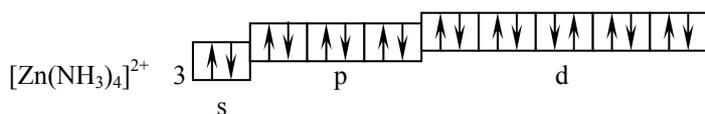
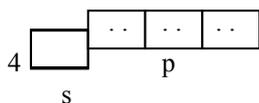
Название комплексного аниона начинается с указанием состава внутренней сферы. Во внутренней сфере

прежде всего называют анион прибавляя к их латинскому названию окончание "о" (Cl⁻ – хлоро, CN⁻ – циано, SO₃²⁻ – сульфито, OH⁻ – гидроксо). Далее называют нейтральные лиганды (NH₃ – аммин, H₂O – аква). Число лигандов указывают греческими числительными: 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса. Затем называют комплексобразователь прибавляя к его латинскому названию "ат" и после этого указывают в скобках его степень окисления римскими цифрами. Например:

- Na₂[PtCl₆] – гексахлороплатинат(IV) натрия;
- Na[Zn(OH)₄] – тетрагидроксоцинкат(II) натрия;
- [Ag(NH₃)₂]ClO₄ – перхлорат диамминсеребра(I);
- [Pt(H₂O)(NH₃)₂OH]NO₃ – нитрат гидроксодиаминакваплатины (II);
- [Co(NH₃)₃Cl₃] – трихлортриамминкобальт;
- [Co(H₂O)₄(NO₃)₂] – динитротетрааквакобальт.

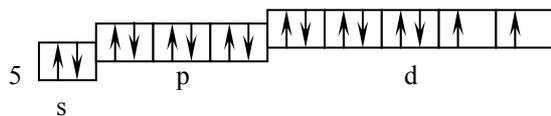
Механизм образования комплексных соединений описывается с помощью метода валентных связей, электростатических представлений (теория кристаллического поля), метода молекулярных орбиталей и теории поля лигандов. Метод ВС объясняет взаимодействие между комплексобразователем и лигандами как донорно-акцепторное за счет пар электронов, поставляемых лигандами. При этом орбитали центрального атома, участвующие в образовании связи, подвергаются гибридизации, что определяет геометрию комплекса. Предполагается, что комплексная частица возникает в результате образования ковалентных связей между комплексобразователем и лигандами. При этом ковалентная σ – связь образуется в результате перекрывания вакантной орбитали атома (или иона) комплексобразователя (акцептора) с заполненными, т.е. содержащими неподеленные пары электронов, орбиталями лигандов (доноров). Максимально возможное число σ – связей определяет координационное число комплексобразователя.

При координационном числе 4 чаще всего реализуется sp³ – гибридизация, что соответствует тетраэдрической координации лигандов, или dsp² – гибридизация, отвечающая плоско-квадратной координации лигандов. Так, в комплексе [Zn(NH₃)₄]²⁺, ион Zn²⁺ является комплексобразователем. Нейтральный атом цинка имеет электронную структуру: 4s²3d¹⁰4p⁰4d⁰; а ион Zn²⁺: 4s⁰3d¹⁰ 4p⁰ 4d⁰. Таким образом, ион цинка предоставляет для электронных пар лигандов (условно показанных на схеме точками) одну 4s- и три 4p- орбитали.

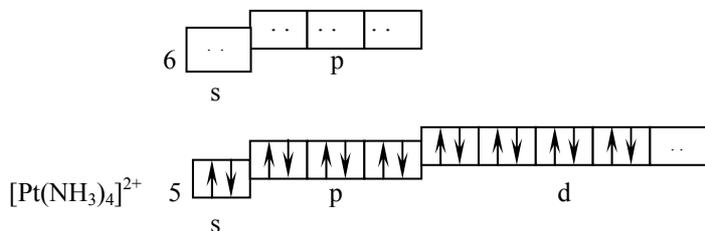


Причем осуществляется sp³-гибридизация, ион [Zn(NH₃)₄]²⁺ обладает диамагнитными свойствами, так как нет неспаренных электронов.

Ионы d-элементов с четырьмя занятыми d-орбиталями (Pt²⁺, Pd²⁺, Au³⁺) при координационном числе 4 предоставляют для электронных пар лигандов одну d-, одну s- и две p-орбитали, например, в комплексе [Pt(NH₃)₄]²⁺, комплексобразователем является ион Pt²⁺. Нейтральный атом имеет электронную структуру: 6s¹4f¹⁴5d⁹6p⁰6d⁰, а ион Pt²⁺: 6s⁰4f¹⁴5d⁸6p⁰6d⁰

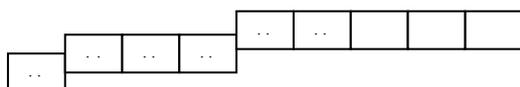


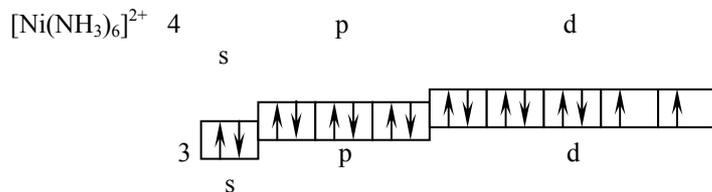
Лиганды NH₃ связываясь с комплексобразователем, вызывают перераспределение электронов на его орбиталях



При этом осуществляется dsp²-гибридизация. Комплекс [Pt(NH₃)₄]²⁺ – диамагнитен и в рамках МВС является внутрIORбитальным.

При координационном числе 6 осуществляется октаэдрическая координация лигандов, которая определяется d²sp³ – или sp³d² – гибридизацией. Такая координация имеет место, например в комплексе [Ni(NH₃)₆]²⁺. Комплексобразователем является ион Ni²⁺. Нейтральный атом никеля имеет электронную структуру: 4s²3d⁸4p⁰4d⁰, а ион Ni²⁺ имеет следующую электронную конфигурацию: 4s⁰3d⁸4p⁰4d⁰.

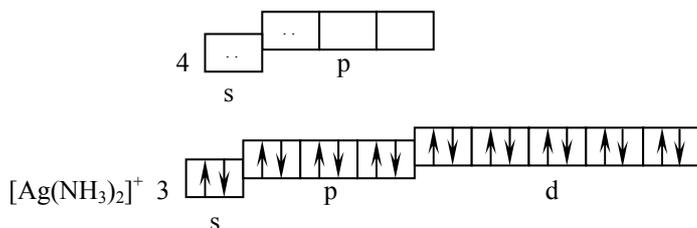




Лиганды NH_3 , входящие в состав комплексного иона, не вызывают перераспределения электронов комплексообразователя и образуют донорно-акцепторные связи с ним, используя свободные орбитали.

Осуществляется sp^3d^2 -гибридизация, ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ обладает парамагнитными свойствами, т.е. имеет два неспаренных электрона, которые придают повышенную реакционную способность и в рамках МВС относится к группе *внешнеорбитальных* комплексов.

Координационному числу 2 отвечает гибридизация sp -типа и линейная координация лигандов, например, в комплексе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$



Рассмотренные примеры показывают, что МВС успешно объясняет определенные значения координационных чисел, геометрические формы комплексных частиц и магнитные свойства комплексных соединений.

Пространственное строение и изомерия комплексных соединений. Одинаковые лиганды симметрично располагаются в пространстве вокруг центрального атома. Чаще встречаются четные координационные числа (2, 4, 6) и им соответствуют геометрические конфигурации:

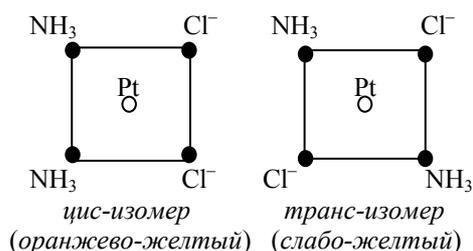
Координационное число	Пространственная конфигурация
2	линейная
4	плоская квадратная
4	тетраэдрическая
6	октаэдрическая

Для комплексных соединений свойственна изомерия. Вещества одинаковые по составу, но имеющие разное строение, называются *изомерами*. Существуют различные типы изомеров. Прежде всего, *выделяют геометрическую изомерию или цис-транс-изомерию*.

Изомеры, в которых одинаковые лиганды расположены по одну сторону от комплексообразователя, называются *цис-изомерами*.

Изомеры, в которых одинаковые лиганды разделены комплексообразователем, называются *транс-изомерами*.

Например, в комплексном соединении $[\text{Pt}^{+4}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{SO}_4$



К геометрической изомерии можно отнести и *зеркальную (оптическую) изомерию*. Когда один комплекс является зеркальным изображением другого.

Гидратная изомерия имеет место при переходе воды из внутренней сферы во внешнюю, например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При этом цвет комплекса меняется от сине-фиолетового до светло-зеленого.

Ионизационная изомерия определяется различным распределением ионов между внутренней и внешней сферами, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$.

Координационная изомерия связана с переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Диссоциация комплексных соединений в растворах. Константа нестойкости.

В растворах комплексных соединений существует сложная система динамических равновесий, зависящая как от природы комплекса, так и природы растворителя. Водные растворы комплексных соединений являются электролитами. Диссоциацию комплексных соединений следует рассматривать с двух сторон:

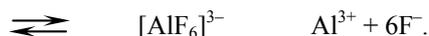
а) *первичная диссоциация.*

Комплексное соединение под действием растворителя распадается на комплексный ион и ионы внешней сферы. Диссоциация протекает по типу сильных электролитов, например



б) *вторичная диссоциация.*

Комплексный ион диссоциирует по типу слабых электролитов, т.е. в незначительной мере



Применяя закон действующих масс, запишем выражение для константы равновесия, которая для данной системы будет называться константой нестойкости (K_n) комплексного иона

$$K_n = [\text{Al}^{3+}] [\text{F}^-]^6 / [[\text{AlF}_6]^{3-}].$$

Константа нестойкости характеризует каждый комплексный ион и является мерой устойчивости комплекса. Чем устойчивее комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости. Так, среди однотипных соединений, обладающих различными значениями констант нестойкости

$$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- K_n = 1,3 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ K_n = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

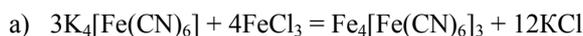
$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- K_n = 1 \cdot 10^{-21}, \text{ наиболее устойчив комплекс } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-.$$

В последнее время для характеристики комплексных соединений предпочитают пользоваться величиной, обратной константе нестойкости, называемой *константой устойчивости* (K_y) $K_y = 1/K_n$.

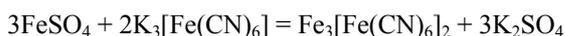
Реакции с участием комплексных соединений

Комплексные соединения способны вступать в различные химические реакции:

1) реакции обмена

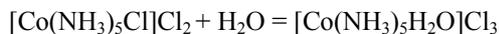


желтая кровяная соль

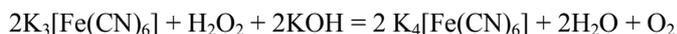
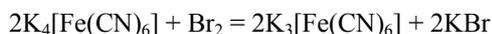


красная кровяная соль

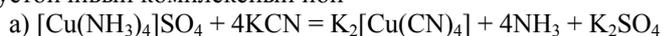
б) реакции обмена лигандами (акватация)



2) окислительно-восстановительные реакции

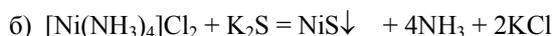


3) реакции идущие с разрушением комплексного иона. Это наблюдаются в том случае, если образуется более устойчивый комплексный ион



$$K_n([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 10^{-14}$$

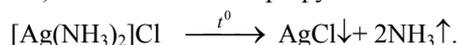
$$K_n([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}) = 5 \cdot 10^{-28}$$



$$PP(\text{NiS}) = 1,2 \cdot 10^{-24}$$

$$K_n([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 2 \cdot 10^{-9}$$

в) в жестких условиях (нагревание) возможно полное разрушение комплексов



Применение комплексных соединений

Комплексные соединения составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганических и металлоорганических соединений. Многие комплексные соединения – витамин В₁₂, гемоглобин, хлорофилл и другие – играют большую роль в физиологических и биохимических процессах. Исследование свойств и пространственного строения комплексных соединений оказалось чрезвычайно плодотворным для *кристаллохимии*, изучающей зависимость физико-химических свойств веществ от структуры, образуемых ими кристаллов. К ценным результатам привело применение комплексных соединений в аналитической химии. В настоящее время известно большое число реакций, в которых ионы металлов играют роль катализаторов. Оказалось, что во многих случаях ключевая стадия каталитических процессов протекает во внутренней сфере координационных соединений, образованных ионами металла. Кроме того, ионы металлов и их координационные соединения с успехом используют для синтеза сложных органических соединений. Ионы металлов в этом случае играют роль матрицы, которая формирует расположение реагентов вокруг себя и способствует их запланированному взаимодействию. Не будет преувеличением сказать, что успехи теоретической и прикладной химии за последние

годы во многом связаны именно с изучением комплексных соединений.

МЕТАЛЛЫ. СПЛАВЫ

Положение металлов в периодической системе и их электронное строение

Вещества, обладающие в обычных условиях высокой электропроводностью и теплопроводностью, ковкостью, "металлическим блеском" и другими свойствами, обусловленными наличием в их кристаллической решетке большого количества несвязанных с атомными ядрами подвижных электронов проводимости, называются *металлами*.

Среди известных в настоящее время элементов насчитывается 85 металлических элементов. Подгруппы IA, IIA и IIIA почти полностью состоят из металлов, за исключением водорода и бора. Кроме того, металлы находятся в В-подгруппах периодической системы и все f-элементы являются металлами.

Металлы на внешнем энергетическом уровне имеют небольшое число электронов, чаще всего 1, 2, 3 и очень редко 4. По одному электрону имеют 16 металлов, по 2 – 58; по 3 – 4; 0 – палладий; 4 – германий, олово, свинец; 5 – сурьма и висмут; 6 – полоний.

Металлическая связь. Кристаллическая решетка

Взаимодействие, удерживающее атомы металлов в едином кристалле, называется *металлической связью*.

Связь, с помощью которой осуществляется взаимодействие между частицами в кристаллах металлов, называется *металлической*.

При обычных условиях металлы (за исключением ртути) существуют в виде кристаллов. Кристалл является многоатомной системой. Металлическая связь объясняется *зонной теорией*, т.е. теорией молекулярных орбиталей с очень большим (10^{23}) числом частиц. Количество орбиталей в кристалле равняется сумме орбиталей атомов, образующих кристалл. Взаимодействие большого числа атомов приводит к образованию энергетических зон:

1) совокупность занятых валентными электронами уровней называется *валентной зоной*. Зона, заполненная валентными электронами, называется *валентной*.

2) совокупность свободных, не занятых валентными электронами уровней, расположенных энергетически выше валентной зоны, называется *зоной проводимости*.

3) энергетический разрыв между валентной зоной и зоной проводимости называется *запрещенной зоной*.

В результате образования кристаллической решетки валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему валентные электроны (свободные) свободно движутся с одной орбитали на другую, осуществляя связь между всеми атомами металла в кристалле. Совокупность "свободных" электронов в металле называется *электронным газом*. Химическая связь в металлических кристаллах сильно делокализована, т.е. осуществляющие связь обобществленные электроны перемещаются по всему куску металла, но в целом он электронейтрален. По принципу общности электронов металлическая связь сходна с ковалентной, но она сходна и с ионной своей не направленностью и не насыщенностью. Однако, ей присуща и особенность – большая концентрация валентных электронов.

В зависимости от величины запрещенной зоны все металлы делятся на:

1) металлы, плохо проводящие или не проводящие электрический ток, называются *диэлектриками или изоляторами* ($\Delta E > 4,0$ эВ);

2) металлы, электропроводность которых при комнатной температуре имеет промежуточное состояние между электропроводностью металлов и диэлектриков, называются *полупроводниками* ($\Delta E = 0,1 \dots 4,0$ эВ);

3) металлы, хорошо проводящие электрический ток, называются *проводниками* ($\Delta E < 0,1$ эВ).

Кристаллические решетки металлов могут быть различных типов:

1) объемноцентрированная кубическая (Li, Na, K, V, Cr, Fe (911...1392 °C), Pb, W и др.);

2) гранецентрированная кубическая (Al, Ca, Fe(до 911 °C), Ni, Cu, Ag, Au и др.);

3) гексагональная (Be, Mg, Cd, Ti, Co, Zn и др.).

Физические свойства

Для всех металлов (кроме ртути) характерно твердое агрегатное состояние. Многие серебристо-белые, так как равномерно отражают все лучи видимого света, некоторые красноватые, синевато-голубоватые, сероватые, т.е. обладают металлическим блеском; непрозрачны. Они различаются твердостью и тугоплавкостью. Наиболее твердые – металлы VIB-подгруппы (хром по твердости приближается к алмазу), наименее твердые – металлы IA-подгруппы. Металлам присуща относительно высокая электрическая проводимость (*проводники первого рода* – вещества, проводящие электрический ток без химических изменений). Лучшими проводниками являются серебро, медь, наихудшими – свинец и ртуть. При нагревании электрическая проводимость падает, а при охлаждении растет и около абсолютного нуля приближается к бесконечности. Данное явление называется *сверхпроводимостью*.

Металлы обладают высокой теплопроводностью (наибольшая у металлов с наибольшей электрической проводимостью); пластичностью (способность подвергаться деформации при обычных или при повышенных температурах, не разрушаясь называется *пластичностью*). Свойство легко деформироваться при высоких температурах называется *пластичностью*). Большинство металлов легко прокатывается в

листы, вытягивается в проволоку, поддается ковке, штамповке, прессованию. Наиболее пластичные – медь, серебро, золото.

Плотность металлов различна и изменяется в широких пределах. По плотности металлы можно разделить на: 1) легкие ($\rho < 5 \text{ г/см}^3$); 2) тяжелые ($\rho > 5 \text{ г/см}^3$). Легкие металлы обычно и самые легкоплавкие (Li – 28 °C), а тяжелые – самые тугоплавкие (W – 3380 °C), температура кипения металлов очень высокая (Cu – 2877 °C, Pt – 4350 °C).

Для многих металлов характерен полиморфизм, т.е. в зависимости от условий (температуры) они принимают различные кристаллические формы в твердом состоянии (Co – до 420 °C находится в α -форме, при $t > 420 \text{ °C}$ – β -форма). При повышении температуры происходит переход от α - к β -, а затем к γ -модификациям, каждая последующая модификация имеет менее плотную упаковку.

Металлы различаются также по магнитным свойствам на:

1) диамагнитные (выталкиваются из магнитного поля) – Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Zr;

2) парамагнитные – Sc, V, La, Ti, Y, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn;

3) ферромагнитные (высокая магнитная восприимчивость) – Fe, Co, Ni.

В технике металлы разделяются на:

1) черные (железо и его сплавы); 2) цветные (Mg, Al, Zn); 3) редкие (Ti, La, In, Be, V, Mo); 4) драгоценные (Ag, Au, Pt, Ir).

Методы добывания металлов из руд

Большинство металлов находится в природе в виде соединений с другими элементами. Минералы и горные породы, содержащие соединения металлов и пригодные для получения этих металлов заводским путем, называются *рудами*. Очень часто содержание металлов в рудах мало и поэтому приходится вначале применять их обогащение. Методы обогащения руд:

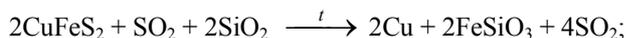
1) метод, основанный на различной смачиваемости поверхности минералов водой, называется *флотационным*;

2) метод, основанный на различии плотности и вследствие этого скорости падения зерен минералов в жидкости, называется *гравитационным*;

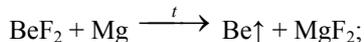
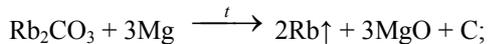
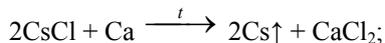
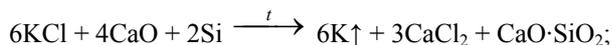
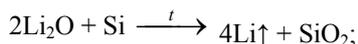
3) метод, основанный на разделении минералов по их магнитным свойствам, называется *магнитным*.

Только немногие металлы встречаются в свободном состоянии (Cu, Au, Ag, Hg). Металлы, встречающиеся в природе в свободном виде, называются *самородными*. Получают самородные металлы посредством *механического отделения* их от той породы, в которой они заключены (например, промыванием водой). Все остальные металлы добывают химической переработкой. Основным методом получения металлов из руд является металлургический, который подразделяется на:

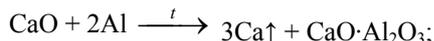
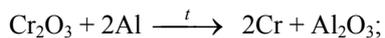
1) металлургические процессы, протекающие при высоких температурах, называются *пирометаллургическими*



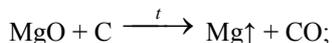
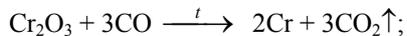
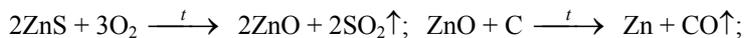
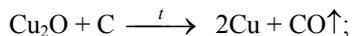
а) восстановление металла из его оксида с помощью другого металла называется *металлотермией*:



Если в качестве восстановителя применяется алюминий, то процесс называется *алюминотермией*:

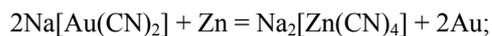
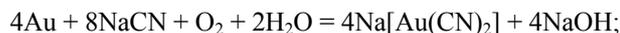


б) важнейший способ получения металлов основан на восстановлении их оксидов углем или CO:



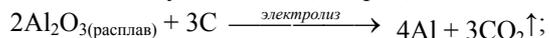
2) извлечение металлов из руд в виде их соединений водными растворами различных реагентов с последующим выделением металлов из растворов называются *гидрометаллургическими*:



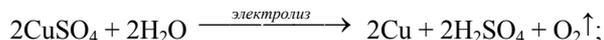


3) извлечение металлов при помощи *электролиза расплавов или растворов* их соединений.

а) *электролизом расплавов* получают металлы, имеющие сильно отрицательные электродные потенциалы. Этим методом получают литий, натрий, алюминий, магний, бериллий и кальций:



б) электролитическое выделение металла из раствора называют *электроэкстракцией*. Проводится электролиз растворов, в результате которого на катоде выделяется металл, характеризующийся высокой чистотой (получают цинк, медь, кадмий):



в) *электролитическое рафинирование*. В этом случае чистый металл выделяется на катоде, а примеси остаются на аноде или переходят в раствор:



Классы чистоты металлов

Количественным показателем чистоты металла является концентрация в нем примесей, выраженная либо в молярных или атомных долях. В настоящее время чистые металлы условно разделяются на три группы: 1) технически чистые – 99,9 %; 2) химически чистые (х.ч.) – 99,99 %; 3) особо чистые (о.ч.) – 99,999 %. Металлы для полупроводниковой техники по чистоте подразделяются на три группы: класс А – содержание примесей 0,1...0,01 %; класс В – 10^{-3} ... 10^{-6} %; класс С – 10^{-7} ... 10^{-10} %. Начиная с концентрации равной 10^{-5} % примесные компоненты называют микропримесями.

Получение металлов высокой чистоты

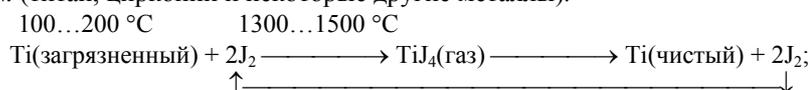
Для получения металлов такой чистоты существует несколько методов:

1) метод, основанный на различии летучестей очищаемого металла и имеющихся в нем примесей, называется *перегонкой в вакууме*. Исходный металл загружается в специальный сосуд, соединенный с вакуум-насосом, после чего нижняя часть сосуда нагревается. В ходе перегонки на холодных частях сосуда осаждаются либо примеси, либо очищаемый металл. Процесс ведется при непрерывной откачке воздуха, так как наличие даже ничтожно малого количества кислорода привело бы к образованию оксида металла.

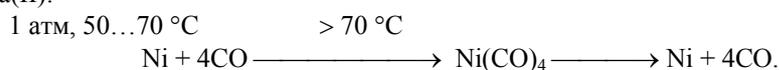
2) метод, основанный на различной растворимости примесей в твердой или жидкой фазах, называется *зонной плавкой*. Очищаемый металл в виде бруска медленно протягивается через кольцевую печь, при этом происходит плавление металла у передней границы и кристаллизация его у задней границы. При этом примеси одних металлов концентрируются в расплавленной зоне и перемещаются вместе с ней к концу бруска или остаются за движущейся зоной и перемещаются к началу бруска.

3) термическое разложение летучих соединений металла:

а) метод, основанный на образовании очищаемым металлом газообразного соединения с иодом, которое при очень высоких температурах разлагается на очищаемый металл и иод, который возвращается в процесс, называется *иодидным* (титан, цирконий и некоторые другие металлы):



б) метод, основанный на взаимодействии очищаемого металла с оксидом углерода(II) с образованием карбонила металла, с последующим его разложением при повышенных температурах, называется *карбонильным*. Этот метод применяется для получения высокочистых никеля и железа. История карбонильной металлургии начинается с открытия Л. Монда (1890) необычной реакции: свежеприготовленный никель слегка нагретый соединяется с оксидом углерода(II), образуя тетракарбонил никель ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), при этом находящиеся в металле примеси в такую реакцию не вступают. Тетракарбонил никеля – тяжелая, тонущая в воде жидкость, бесцветная, текучая и летучая, огнеопасная и ядовитая, легко разлагающаяся (температура кипения равна $42\text{ }^\circ\text{C}$) на никель и оксид углерода(II):



В 1891 году М. Бергто и Л. Монд открыли $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – пентакарбонил железа (температура плавления $105\text{ }^\circ\text{C}$). При очистке железа поступают аналогичным образом. Преимуществами данного способа являются: 1) возможность управления свойствами образующегося металла; 2) умеренная температура и давление; 3) возможность получения сложных сплавов и композиций; 4) получение металлов высокой чистоты (99,95 %).

Химические свойства

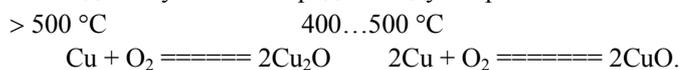
Общность химических свойств металлов обусловлена особенностями строения их атомов: сравнительно большими размерами атомов, значительной удаленностью валентных электронов от ядра, слабой связью с ним и следствием этого легкостью отдачи валентных электронов, т.е. имеют всегда положительную степень окисления, являются восстановителями.

Отношение к неметаллам:

а) к кислороду воздуха. Щелочные и щелочно-земельные металлы (кроме бериллия и магния) при обычной температуре окисляются кислородом воздуха и только литий образует обычный оксид из щелочных металлов:



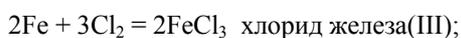
Другие металлы взаимодействуют с кислородом воздуха при повышенных температурах



Золото, платина с кислородом воздуха не взаимодействуют ни при каких условиях. Железо, медь, свинец изменяются на воздухе за счет влаги и диоксида углерода, которые присутствуют в нем



б) при взаимодействии с галогенами образуются галогениды. Большинство металлов полностью взаимодействуют с галогенами, при этом проявляя высшую степень окисления



в) при взаимодействии с серой образуются сульфиды



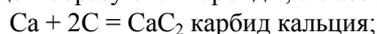
Золото с серой не взаимодействует: титан, цирконий, гафний, курчатовий – при температурах выше 700 °С;

г) при взаимодействии с водородом образуются солиподобные вещества – гидриды



Цинк, кадмий, медь, серебро, ртуть, золото с водородом не реагируют;

д) при взаимодействии с углеродом образуются карбиды, а с азотом – нитриды

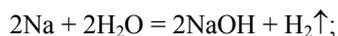


Карбиды и нитриды щелочных и щелочно-земельных металлов и алюминия легко разлагаются водой и кислотами с выделением ацетилена и аммиака:

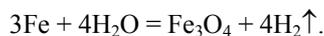


Отношение к воде.

Щелочные и щелочно-земельные металлы вытесняют из воды водород и образуют щелочи:



Некоторые металлы вытесняют из воды водород только при повышенных температурах



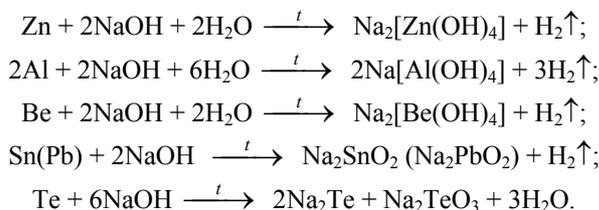
Алюминий и цинк покрыты плотной оксидной пленкой и взаимодействуют с водой только после ее удаления. Медь, серебро и золото с водой не взаимодействуют.

Отношение к кислотам.

Необходимо просмотреть материал в теме ОВР.

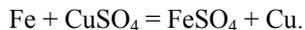
Отношение к щелочам.

В реакцию с щелочью вступают только амфотерные металлы:



Отношение к солям.

Более активный металл вытесняет менее активный металл из растворов их солей



Сплавы

Металлы, имеющие чаще всего несходную химическую природу и значительно отличающиеся по электроотрицательностям образуют сплавы, которые можно отнести к химическим соединениям. Сплавы являются основой современной техники. Твердые растворы металлов друг с другом называются сплавами.

Металлические, макроскопически однородные системы, состоящие из двух или более металлов с характерными металлическими свойствами, называются *сплавами*.

В жидком состоянии большинство металлов растворяются друг в друге, образуя однородный жидкий сплав. При кристаллизации металлы ведут себя по-разному, поэтому:

- 1) смесь, состоящая из кристаллитов обоих исходных компонентов, называется *механической*;
- 2) смесь, получающаяся при сплавлении металлов, при этом происходит их химическое взаимодействие и образование химических соединений, называют *интерметаллической*;
- 3) смесь растворов расплавленных металлов, смешивающихся друг с другом в любых соотношениях, называют *твердой*.

Твердые растворы металлов друг с другом называются *однородными сплавами*.

Механические смеси исходных металлов или конгломераты из различных твердых растворов называются *неоднородными сплавами*.

В технике используют металлические сплавы весьма разнообразные по составу и свойствам гораздо шире, чем чистые металлы. Известно более 8000 сплавов и десятки тысяч их модификаций. Различаются сплавы по основному компоненту:

- 1 **Сплавы на основе железа называются черными.**
- 2 Сплавы, содержащие алюминий или магний, называются *легкими*.
- 3 Сплавы, основным компонентом, которого бывают платина, золото, серебро, вольфрам, молибден, называются *благородными или редкими*.
- 4 **Сплавы, важнейшим компонентом которых является медь, называются цветными.**

Физические свойства сплавов

Сплавы сохраняют хорошую электрическую проводимость и теплопроводность. Однако, их свойства не складываются как средне арифметическое из свойств сплавляемых металлов:

- 1) температуры плавления сплавов ниже, чем у исходных металлов – сплав Вуда (50 % висмута, 12,5 % олова, 12,5 % кадмия) – $t_{\text{пл}} = 75^\circ\text{C}$, а $t_{\text{пл}}(\text{Sn}) = 232^\circ\text{C}$;
- 2) сплав Декарда (50 % медь, 45 % алюминий, 5 % цинка) легко растирается в порошок и вытесняет водород из воды, хотя ни один исходный металл этим свойством не обладает.
- 3) сплавы более твердые, чем исходные металлы – латунь (60 % меди, 40 % цинка) твердость равна 150, когда твердость меди – 40, а цинка – 50; типографский металл или гарт (25 % сурьмы, 60 % свинца, 15 % олова);
- 4) удельное электрическое сопротивление выше у сплавов – нихром (20 % хрома, 80 % никеля) удельное электрическое сопротивление равно $110 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, у хрома – $15 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, никеля – $7 \cdot 10^{-6}$ Ом·см;
- 5) возможно придание полупроводниковых свойств – сплав германия и сурьмы, за счет введения сурьмы приобретает определенные полупроводниковые свойства.

Добавление в основной металл никеля, хрома, марганца, молибдена, ванадия и других металлов позволяет получать сплавы с ценными физико-механическими свойствами:

- 1) *сплавы на основе бериллия:*
бериллиевые бронзы (никель и 2...4 % бериллия) по коррозионной стойкости, прочности и упругости сравнимы с высококачественными нержавеющими сталями и поэтому применяются для изготовления пружин и хирургических инструментов;
- 2) *сплавы на основе магния:*
особо ценные свойства у сплавов, называемых электрон (3...10 % алюминия, 0,2...3 % цинка и остальное магний). Достоинство магниевых сплавов является их малая плотность ($\rho = 1,8 \text{ г/см}^3$) и прочность. Они используются в ракетной технике и в авиационной, а также в авто-, мото-, приборостроении. Недостаток сплавов маг-

ния – их низкая стойкость против коррозии во влажной атмосфере и в воде, особенно морской;

3) *сплавы на основе меди:*

а) важнейшими являются латуни (сплав меди с цинком, с содержанием последнего до 45 %). Различают простые и специальные латуни. Из них изготавливают трубы для конденсаторов и радиаторов, детали механизмов, в частности часовых. Некоторые специальные латуни обладают высокой коррозионной стойкостью в морской воде и применяются в судостроении. Томпак (высокое содержание меди) благодаря своему внешнему сходству с золотом используется для ювелирных и декоративных изделий;

б) медноникелевые сплавы: а) мельхиор (68 % меди, 30 % никеля, 1 % марганца, 1 % железа) и нейзильбер (5...35 % никеля, 13...45 % цинка). Благодаря стойкости против коррозии в воде применяются в судостроении и энергетической промышленности. Из них изготавливают радиаторы, трубопроводы, дистилляционные установки для получения питьевой воды из морской. Мельхиор применяется также в ювелирной промышленности;

в) константан (40 % никеля, 1,5 % марганца и остальное медь) и манганин (3 % никеля, 12 % марганца и остальное медь), которые обладают низким температурным коэффициентом электросопротивления и поэтому применяются для изготовления магазинов сопротивления;

г) копель (43 % никеля, 0,5 % марганца и остальное медь) – применяется для изготовления термопар;

д) монетные сплавы (95 % меди, 5 % алюминия – до 5 копеек; 80 % меди, 20 % никеля – монеты дороже 10 копеек);

е) бронзы подразделяются по основному входящему в их состав компоненту на оловянные, алюминиевые, кремнистые и другие. Из них оловянные бронзы (90 % меди, 10 % олова) представляют собой самые древние. До последнего времени они занимали ведущее место во многих отраслях промышленности. Сейчас более широко применяются алюминиевые бронзы (5...10 % алюминия с добавками железа, марганца, никеля, остальное медь) и бериллиевые бронзы, которые очень прочны и из них изготавливают пружины и другие ответственные детали.

Все медные сплавы обладают высокой стойкостью против атмосферной коррозии;

4) *сплавы на основе железа:*

основными сплавами на основе железа являются стали и чугуны. Стали делятся на группы по химическому составу (углеродистые, легированные) и назначению (конструкционные, инструментальные и стали с особыми свойствами), а чугуны – по тому, в каком состоянии находится в них углерод (белый, серый, высокопрочный и ковкий).

5) *сплавы на основе кобальта:*

кобальтовые сплавы обладают жаростойкостью и жаропрочностью, из них изготавливаются постоянные магниты и режущие инструменты:

а) виталлиум (65 % кобальта, 28 % хрома, 3 % вольфрама и 4 % молибдена) сохраняет высокую прочность и не поддается коррозии при температурах до 800...850 °С, применяется для изготовления деталей ракетных двигателей, газовых турбин, при этом сохраняет высокую прочность и практически не подвергается газовой коррозии;

б) стеллиты (40...60 % кобальта, 20...35 % хрома, 5...20 % вольфрама, 1...2 % углерода) применяется для изготовления режущего инструмента;

в) керметы (порошок металла и неметаллические компоненты) – тугоплавкие, твердые и жаростойкие – составная часть керамики, которая обладает проводимостью, пластичностью.

6) *сплавы на основе никеля:*

никелевые сплавы можно разделить на жаропрочные, магнитные и сплавы с особыми свойствами. Жаропрочные сплавы никеля используются в современных турбинах и реактивных двигателях, где температура достигает 850...900 °С. Важнейшими из них являются нимоник, инконель, хастеллой (более 60 % никеля, 15...20 % хрома и другие металлы).

Из магнитных сплавов никеля особое значение имеет пермаллой (78,5 % никеля и 2,5 % железа). Он обладает очень высокой начальной магнитной проницаемостью, что позволяет ему намагничиваться в слабых магнитных полях.

К сплавам с особыми свойствами принадлежат:

а) монель-металл (70 % никеля и 30 % меди), который используется в химическом аппаратостроении, так как по механическим свойствам он превосходит никель, а по коррозионной устойчивости почти не уступает ему;

б) инвар (36 % никеля и 64 % железа) практически не расширяется при нагревании до 100 °С и применяется в электрорадиотехнике и в химическом машиностроении;

в) платинит (никель и железо) имеет коэффициент термического расширения такой же как у стекла, и используется для впаивания вводов металлических контактов в стекло;

7) *сплавы на основе алюминия:*

добавки других металлов в алюминий повышают его прочность. Дюралюминий (алюминий, медь и магний), силумин (алюминий и кремний), магналий (алюминий и 9,5...11,5 % магния). Основным достоинством этих сплавов является их малая плотность ($\rho = 2,5...2,8 \text{ г/см}^3$), высокая прочность, удовлетворительная стойкость против атмосферной коррозии, сравнительная дешевизна и простота получения и обработки. Применяются в ракетной технике, в авио-, авто-, судо- и приборостроении, в производстве посуды и т.п.;

8) *сплавы на основе титана:*

соединяясь с углеродом, титан образует карбид. Из карбидов титана и вольфрама с добавкой кобальта получают сплавы, по твердости приближающиеся к алмазу;

9) сплавы на основе олова:

- а) сплавы олова с сурьмой и медью (оловянные баббиты) применяются для изготовления подшипников, так как обладают высокими антифрикционными свойствами;
- б) сплавы олова со свинцом – припой – широко применяются для пайки.

КОРРОЗИЯ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ НЕЕ

Металлические материалы (металлы и сплавы) при взаимодействии с окружающей средой подвергаются разрушению. Разрушения могут быть: 1) процесс самопроизвольного разрушения металлов и сплавов при их физико-химическом взаимодействии с окружающей средой называется *коррозией* (от латинского "corrodere" – разъедать); 2) процесс непреднамеренного разрушения материалов при их физическом, механическом, физико-химическом и биологическом взаимодействии с окружающей средой называется *деструкцией*. Существует несколько типов классификаций коррозионных процессов:

- 1) по механизму разрушения материалов коррозионные процессы различают на:
 - а) процесс самопроизвольного разрушения материалов, вследствие химического взаимодействия их с окружающей средой, называется *химической коррозией или деструкцией*;
 - б) процесс, протекающий при контакте металлов с растворами или расплавами электролитов, причем разрушаются анодные участки поверхности металла, а на катодных – протекает процесс восстановления окислителя, называется *электрохимической коррозией*;
- 2) по условиям протекания:
 - а) коррозия металлов в сухих газах при повышенной температуре называется *газовой*;
 - б) коррозия металлов в расплавах или растворах неэлектролитов;
 - в) коррозия металлов в расплавах или растворах электролитов;
 - г) коррозия, происходящая во влажном воздухе, называется *атмосферной*;
 - д) грунтовая коррозия и т.п.
- 3) по характеру разрушения поверхности металлов:
 - а) коррозия, протекающая по всей поверхности металла, называется *сплошной*. Она может быть:
 - коррозия, при которой металл разрушается на одинаковую глубину в единицу времени по всей поверхности, называется *равномерной*;
 - коррозия, которая характеризуется различной скоростью разрушения металлов на отдельных его участках поверхности, называется *неравномерной*;
 - б) коррозия, протекающая на отдельных участках, называется *местной или локальной*. Этот вид коррозии особенно опасен, так как проникает на большую глубину, поражения локальны и большая часть поверхности не затронута;
 - в) коррозия, наблюдаемая в виде отдельных пятен, называется *пятнистой*;
 - г) коррозия, при которой возникают раковины, заполненные продуктами коррозии, называется *язвенной*;
 - д) коррозия, возникающая при наличии внутри металлов расслоений, ликвационной рыхлости и других эффектов, начинается на поверхности и в дальнейшем поражает подповерхностные слои металла, называется *подповерхностной*;
 - е) коррозия, которая распространяется по граням зерен кристаллов, при этом внешний вид изделия не меняется, но ухудшаются физико-механические свойства, называется *межкристаллитной*;
 - ж) коррозия, которая распространяется через тело кристаллов, называется *транскристаллитной*.

Химическая коррозия

Самопроизвольное разрушение металлов в среде окислительного газа (кислород, галогены) при повышенных температурах или в жидких неэлектролитах называется *химической коррозией*. Сущность химической коррозии – это окислительно-восстановительные реакции осуществляемые посредством перехода электрона металла на окислитель. Поэтому металлы, применяемые в технике, должны обладать следующими свойствами: 1) способность противостоять химическому воздействию окислителя; 2) способность длительно сохранять высокие механические показатели. Скорость химической коррозии зависит от многих факторов: наличие оксидной пленки и ее характера; наличие на поверхности продуктов коррозии; доступность окислителя к защищаемой поверхности и т.д. При изменении состава внешней среды меняется и скорость химической коррозии.

Электрохимическая коррозия

Процесс самопроизвольного разрушения металлов и их сплавов вследствие электрохимического взаимодействия их с растворами или расплавами электролитов называется *электрохимической коррозией*. При электрохимической коррозии возникает большое число микро- и макрогальванических элементов. В результате этого происходит разрушение анодных участков поверхности металлов, а на катодных участках происходит восстановление молекул или ионов окислителя. В металле возникает электрический ток. К электрохимической коррозии относятся:

- 1) все виды коррозии в водных растворах. В результате электрохимической коррозии окисление металла может приводить как к образованию нерастворимых продуктов (ржавчина), так и к переходу металла в раствор в виде ионов. Обычно в воде содержится растворенный кислород, способный к восстановлению: $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$. Кроме того, в воде присутствуют ионы водорода, также способные к восстановлению: $2H^+ + 2e = H_2$. Растворенный кислород и ионы водорода – важнейшие окислители, вызывающие электрохимическую коррозию металлов. Растворенный в воде или нейтральных водных растворах кислород окисляет те металлы, потен-

циал которых меньше, чем 0,8 В (К – Ag), ионы водорода, находящиеся в воде и в нейтральных водных средах окисляют только те металлы, потенциал которых меньше, чем –0,41 В (К – Cd). Поэтому вода, содержащая растворенный кислород более опасна в коррозионном отношении;

2) коррозия в природных водах;

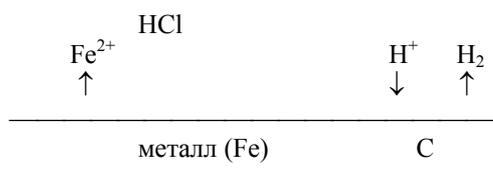
3) атмосферная коррозия. Поверхность металла, находящегося во влажном воздухе, бывает покрыта пленкой воды, которая содержит различные газы, в первую очередь кислород;

4) коррозия в грунте. Металл в этих условиях соприкасается с влагой грунта, содержащая растворенный воздух, в котором присутствует кислород;

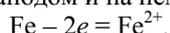
5) коррозия при неравномерной аэрации. Металл находится в растворе, но доступ растворенного кислорода к различным частям металла неодинаков. При этом сильнее корродируют те части металла, к которым доступ растворенного кислорода затруднен. Это связано с тем, что при восстановлении кислорода: $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ расходуются ионы водорода и раствор несколько подщелачивается. Металлы, при подщелачивании, легко переходят в пассивное состояние и скорость коррозии снижается;

6) контактная коррозия. Возникает при соприкосновении различных металлов друг с другом в водной среде, либо при наличии влаги.

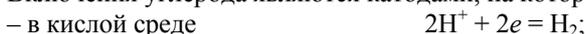
Основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов в гальваническом элементе является отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а двигаются внутри него



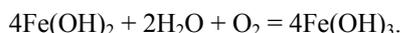
В данном случае металл (железо) является анодом и на нем протекает процесс:



Включения углерода являются катодами, на котором протекают процессы:



Тогда, в кислой среде продуктами коррозии является $FeCl_2$, а в нейтральной среде – $Fe(OH)_2$, который, при наличии воды и кислорода, превращается в ржавчину



Методы защиты от коррозии

Методы защиты от коррозии делятся на: 1) электрохимическая защита; 2) защитные покрытия; 3) создание сплавов с антикоррозионными свойствами; 4) изменение состава среды.

Электрохимическая защита.

Методы электрохимической защиты представлены на рис. 8.

Катодная защита:

– протекторная защита.

Протекторная защита основана на явлении анодного растворения более электроотрицательного металла, находящего в электрическом контакте с защищаемым металлом. В качестве протектора используются цинк, магний, алюминий и их сплавы. Он должен иметь надежный электрический контакт с защищаемой металлической поверхностью. Форма протектора должна обеспечивать легкую замену и существенно не изменять гидродинамику потоков жидкостей в защищаемых аппаратах. Защитное действие протектора распространяется на определенное расстояние, называемое радиусом действия протектора (расстояние от места присоединения протектора до места, где достигается значение обратимого электродного потенциала анодной составляющей защищаемого материала называется *радиусом действия протектора*).

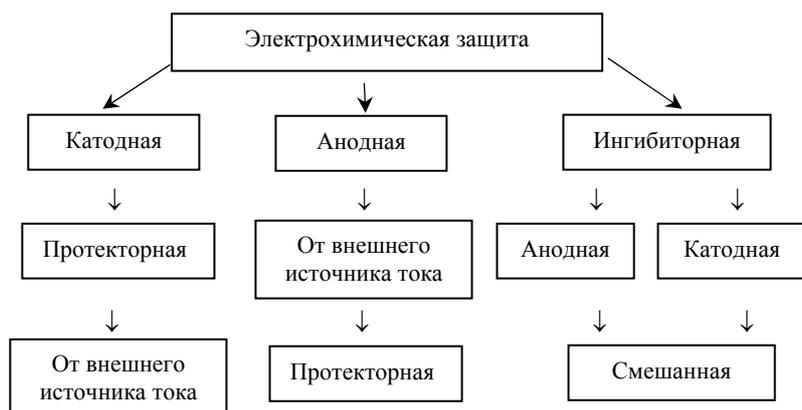


Рис. 8 Классификация методов электрохимической защиты

Протекторная защита применяется в нейтральных растворах, так как в кислой среде скорость саморастворения материала протектора очень высока. Достоинства: простота осуществления и эксплуатации;

– *катодная защита от внешнего источника тока.*

Катодная защита от внешнего источника тока осуществляется путем смещения электродного потенциала защищаемого металла в электроотрицательную сторону. Для этого на защищаемой поверхности металла с помощью внешнего источника тока устанавливается электродный потенциал равный обратимому электродному потенциалу анодной составляющей данного металла. Для обеспечения надежной защиты необходимо устанавливать значение электродного потенциала на 0,1 В отрицательнее обратимого потенциала защищаемого металла. Данный тип защиты достаточно эффективен в любых средах.

Анодная защита:

– *анодная защита от внешнего источника тока.*

Анодная защита от внешнего источника тока основана на явлении перехода металлов в пассивное состояние при анодной поляризации. Для осуществления данного способа защиты необходимо иметь анодную потенциостатическую поляризационную кривую и сведения об устойчивости пассивного состояния. В зависимости от устойчивости пассивного состояния анодная защита от внешнего источника тока может быть осуществлена тремя способами: 1) использование простых источников постоянного тока (способ применяется, когда пассивное состояние металла устойчиво и область потенциалов, отвечающих пассивному состоянию достаточно велика ($> 0,5$ В)); 2) периодическое включение и выключение защитного тока (осуществляется если после выключения источника тока пассивное состояние металла сохраняется достаточно длительное время (хром – 127 часов)); 3) потенциостатическое включение используется когда пассивное состояние неустойчиво;

– *анодная защита с помощью протектора.*

Этот способ защиты основан на присоединении к защищаемому металлу протектора, который изготовлен из металла с более электроотрицательным потенциалом (платина, серебро, медь). При этом потенциал защищаемого металла смещается в область электродных потенциалов, отвечающих пассивному состоянию.

Ингибиторная защита.

Она осуществляется вводом в агрессивную среду веществ (ингибиторов) тормозящих коррозию. Механизм действия ингибиторной защиты состоит в торможении анодной и катодной реакции электрохимической коррозии металла. Ингибиторы делятся на: 1) тип А – ингибиторы, адсорбирующиеся на поверхности металла. Данный тип ингибиторов делится на: а) ингибитор, вызывающий снижение скорости коррозии металла за счет адсорбции на анодных участках поверхности, называется *анодным замедлителем коррозии*; б) ингибитор, вызывающий снижение скорости коррозии металла за счет адсорбции на катодных участках поверхности, называется *катодным замедлителем коррозии*; в) ингибитор, вызывающий снижение скорости коррозии металла за счет адсорбции на анодных и катодных участках поверхности, называется *замедлителем коррозии смешанного действия*; 2) тип Б – ингибиторы снижающие агрессивность коррозионной среды; 3) тип АБ – ингибиторы смешанного действия. Ингибиторами могут быть как органические, так и неорганические вещества. Данный метод используется для защиты металлов от атмосферной коррозии и коррозии в растворах электролитов.

Защитные покрытия.

Защитные покрытия применяются для предохранения от коррозии наружных и внутренних поверхностей материалов, когда использование электрохимических методов неэффективно. Слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии, называются *защитными покрытиями*. Защитные покрытия делятся на металлические и неметаллические:

1) *металлические защитные покрытия.*

Данные покрытия по полярности относительно защищаемого металла делятся на: катодные (имеют в данной агрессивной среде более положительный электродный потенциал, чем защищаемый металл) и анодные (имеют в данной агрессивной среде более отрицательный электродный потенциал, чем защищаемый металл). Катодные покрытия защищают металл только механически, так как при частичном разрушении отдельных участков покрытия возникает гальванический элемент, в котором защищаемый металл служит анодом и он начинает разрушаться. Анодные покрытия защищают металл механически и электрохимически, так как при разрушении покрытия защищаемый металл является катодом. Металлические защитные покрытия наносят следующим образом:

а) *электрохимически (гальванические покрытия).*

Гальванические покрытия наносят на защищаемый металл методом электролиза. Этим способом можно получить покрытие всеми металлами и сплавами, которые выделяются на катоде. Толщина покрытия в зависимости от назначения составляет 1...100 мкм. Нанесение гальванических покрытий производится в электролизере или гальванической ванне. Он состоит из двух электродов и раствора электролита. Катодом служит изделие, на которое наносится защитное покрытие, а анод – металл, который используется в качестве покрытия. Электролитом является раствор соли металла, который используется в качестве покрытия с добавками, которые увеличивают электрическую проводимость раствора (серная кислота, сульфат или хлорид натрия, буферы). Для обеспечения прочности сцепления покрытия с защищаемой поверхностью с последней удаляют загрязнения и оксиды. При этом протекают процессы

(-) Катод: $Me^{n+} + ne = Me^0$;

(+) Анод: $Me^0 - ne = Me^{n+}$.

Таким методом наносят никель, медь, хром, цинк. Преимущества: получаемое покрытие имеет равномерную толщину по всей поверхности защищаемого металла, небольшую пористость, возможность нанесения покрытия на детали любой конфигурации, кроме этого позволяет восстановить размеры изделий после коррозионного разрушения;

б) *погружение изделия в расплавленный металл.*

Защищаемое изделие погружают в расплавленный металл (цинк, олово, свинец или алюминий) и после извлечения из расплава охлаждают. Необходимо, чтобы защищаемый металл имел температуру плавления выше, чем металл покрытия. Недостатки: перерасход металла из-за образования более толстых, чем это необходимо для защиты, слоев покрытия; неравномерность толщины покрытия; вредные условия труда;

в) *напыление металла (металлизация).*

Металлическую проволоку расплавляют и потоком инертного газа или воздуха наносят на защищаемый металл. Этим способом можно получить слои любой толщины и с хорошим сцеплением с основным металлом, кроме этого можно наносить защитные покрытия на уже собранную конструкцию. Недостаток: большая пористость получаемого покрытия. Наиболее часто этим методом наносят алюминий;

г) *плакирование.*

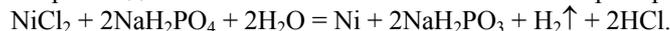
Это горячая прокатка двух или трех металлических листов, один из которых является защищаемым. Разновидностью плакирования является наварка – порошок нержавеющей стали, смешивают с флюсом, наносят на защищаемую поверхность и наваривают с помощью электродугового сварочного аппарата;

д) *термодиффузионный способ.*

Изделие помещают в смесь, содержащую порошок металла-покрытия. При повышенной температуре происходит диффузия наносимого металла в основной металл. Таким образом, наносят алюминий, кремний, хром, цинк;

е) *химический.*

При таком способе изделие помещают в раствор, содержащий ионы металла-покрытия и восстановитель (NaH_2PO_4 , N_2H_4 , CH_2O). В результате окислительно-восстановительной реакции происходит восстановление ионов металла-покрытия до металла и окисление окислителя. Например: нанесение никеля:



Этот метод широко используется в электронной и вычислительной технике, радиотехнике, автоматике, электронике для получения печатных схем, нанесение покрытия на поверхности диэлектриков и полупроводников, при изготовлении микросхем. Кроме этого, таким способом получают покрытия из палладия, меди и серебра;

2) *защита химическими соединениями металлов.*

Этот метод применяют для защиты металлов от атмосферной коррозии. Применяют следующие методы превращения поверхностного слоя металлического изделия в его химическое соединение:

а) *оксидирование.*

Оксидирование металлических изделий осуществляется следующими способами:

– *термическим.*

Изделие смазывают асфальтным или битумным лаком и выдерживают в печи при 350...450 °С до образования черной пленки, состоящей из оксида металла. После этого изделие охлаждается в минеральном масле;

– *паротермическим.*

Изделие выдерживают в перегретом водяном паре при 600 °С. При этом образуется оксидная защитная пленка, которая обладает лучшими свойствами, чем пленка, полученная термическим способом;

– *химическим.*

Изделие погружается в раствор, содержащий фосфорную кислоту, нитрат кальция и диоксид марганца, при 80...100 °С в течение 30...45 минут, при этом образуется оксидная защитная пленка;

– *анодированием.*

Этим методом защищают изделия из алюминия и магния. Процесс проводят в электролизерах со свинцовыми или графитовыми катодами. При анодировании алюминиевых изделий протекает анодная реакция образования пленки оксида алюминия



Недостаток: оксидные пленки на алюминиевых изделиях имеют высокую пористость.

б) *фосфатирование.*

Процесс образования пленки солей марганца и железа называется *фосфатированием*. Изделие погружается в горячий раствор, содержащий дигидрофосфаты марганца и железа, и выдерживается до образования защитной пленки, которая содержит нерастворимые соединения $FeHPO_4$, $Fe_3(PO_4)_2$, $MnHPO_4$, $Mn_3(PO_4)_2$. Свойства фосфатного покрытия можно повысить, если его обработать в минеральном масле. Фосфатная пленка имеет черный цвет и является хорошим грунтом под лакокрасочное покрытие;

3) *керамические покрытия.*

Для защиты от коррозии очень часто используют кислотоустойчивые керамические плитки, которые

укладывают на слой кирпича. В качестве связующего между защищаемым металлом и покрытием используются кислотостойкие вещества. Этот способ применяется для защиты металлов от газовой коррозии и коррозии в расплавах металлов;

4) *эмалевые защитные покрытия.*

Для защиты химической аппаратуры применяют технические эмали, которые подразделяются на грунтовые и покровные. Эмали, применяемые для повышения прочности сцепления защитного покрытия с поверхностью изделия и уменьшения вредного воздействия механических напряжений, возникающих при эмалировании, называются *грунтовыми*. Эмаль, кроме химической стойкости, обладающая и декоративными свойствами, называется *покровной*. Эмали наносят мокрым или сухим способами. Эти покрытия хорошо работают в кислотах и щелочах, а также повышают износостойкость химического оборудования. Недостатками эмалевых покрытий являются их нестойкость к термическим ударам при резкой смене температур и низкая механическая прочность;

5) *ситаллы.*

Стеклокристаллические материалы, получаемые кристаллизацией стекол, с равномерно распределенными по объему сросшимися друг с другом кристаллитами, называются *ситаллами*. Они обладают многими свойствами близкими к свойствам металлов и химической стойкостью стекла: не боятся термических ударов при резком охлаждении или нагреве, обладают высокой механической прочностью и химической стойкостью в агрессивных средах;

6) *углеграфитовые покрытия.*

В качестве конструкционных защитных покрытий применяются в химической промышленности углеграфитовые покрытия, которые содержат не менее 90 % углерода и поэтому обладают высокой тепло- и электропроводностью, хорошей стойкостью к воздействию многих агрессивных сред в широком температурном интервале, пригодны для работы в вакууме и в кислороде. Они подразделяются на два класса: графитопласты и графитолиты. Продукты прессования композиций из графита и фенолформальдегидной смолы с последующей термообработкой называются *графитопластами*. Эти материалы непроницаемы для жидкостей и газов. Продукты холодного отверждения композиций из графитового порошка, фуриловых, эпоксидных и других связующих и отвердителя называются *графитолитами*. Графитолиты хорошо заполняют форму и прочно сцепляются с металлической основой, что позволяет их использовать для изготовления арматуры, реакторов и т.п. Недостатки графитолитов: хрупкость и невысокая механическая прочность;

7) *полимерные материалы.*

Полимерные материалы применяются в химическом аппаратостроении в качестве конструкционных материалов и для защиты металлов от коррозии. Однако, при воздействии химических веществ, тепла, света,

радиации, механических нагрузок, микроорганизмов они разрушаются. Поэтому в полимерные материалы вводят различные вещества (антиоксиданты, пигменты, светостабилизаторы, фунгициды, фунгистаты, стекло, слюду, асбест и т.п.) для избежания их разрушения;

8) лакокрасочные покрытия.

Лакокрасочные покрытия применяются для защиты от атмосферной коррозии наружных поверхностей аппаратов, эстакад, стен, потолков и ограждений. Они наносятся на защищаемую поверхность механически в виде систем, состоящих из 2-3 слоев. Используются химически стойкие лаки и краски на основе перхлорвиниловых смол, тиокола, битума и др. Оптимальная толщина химически стойких лакокрасочных покрытий составляет 100...250 мкм. Более толстые слои покрытий имеют повышенную склонность к растрескиванию. Они применяются и как дополнительное средство защиты от коррозии к протекторной защите, при этом радиус действия протектора резко увеличивается.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЛИ ПОЛИМЕРЫ

Колумб Х. открыл Америку; он сделал еще одно открытие – открыл миру каучук. В 1735 г. Ш. Кондалин довольно подробно описал каучук и методы получения из него многих полезных веществ. 1828 г. ознаменовался крупным открытием немецким ученым Ф. Велером, была открыта мочевины. Так впервые в истории науки были получены органические вещества вне живого организма, из веществ минерального происхождения.

Позднее А.М. Бутлеров создал теорию строения органических веществ и впервые наблюдал в истории химии реакцию полимеризации изобутилена, изомеризацию спиртов и углеводов. Это послужило началом развития науки и производства органических веществ, а вслед за этим и производство высокомолекулярных соединений (ВМС) или полимеров.

Первым (Паркер, 1865) вошел в жизнь человека хорошо известный в наше время целлулоид. В 1877 – 80 г.г. мир узнал об открытии Эдисоном фонографа и Т. Берлингером граммофона. Для этих аппаратов потребовался материал: для граммофонных пластинок – особая пластмасса на основе природного шеллака и различных наполнителей.

В 1900 – 1904 гг. было организовано производство пластика, названного "галалит" (молочный камень). В 1900 г. в странах Европы начинается производство фенопластов – пластических масс на базе фенолформальдегидных смол. С середины 30-х гг. началось производство полиамидных смол. Первым был найден нейлон, затем капрон и некоторые его разновидности, затем ундекан, энант и многие другие. В 1950 гг. получены стереорегуляторные полимеры и разработаны промышленные методы производства пластиков на основе этилена и пропилена, а на основе – изопрена и бутадиена – эластомеров с регулярной и контрегулируемой структурой и свойствами.

В 1960 – 70 гг. нашли широкое применение так называемые композиционные материалы на основе пластмасс и синтетических смол, и продолжалось совершенствование технологии композиционных материалов старшего поколения – резин.

Первоначальные теоретические представления о полимерах были сформулированы в 1921 г. Поляни, Герцогом, а затем Каррером и Гессом и носили название теории "малых блоков". В этой теории предполагалось, что полимеры состоят из малых молекул, обладающих необычайной способностью ассоциировать в растворе в комплексы коллоидной природы благодаря не ковалентным связям.

Автором фундаментально нового представления о полимерах как веществах, состоящих из макромолекул, частиц необычайно большой молекулярной массой, связанных ковалентными связями, является Штаудингер. Он впервые показал, что реакция полимеризации заключается в соединении маленьких бифункциональных молекул в длинные цепи, так называемые цепи главных валентностей. Он впервые ввел понятие о степени полимеризации, синтезировал целый ряд полимергомологов и показал, что можно, проводя химическую реакцию в полимерных цепях, изменять природу ВМС, не изменяя степени полимеризации. Последующие годы ознаменовались чрезвычайно сильным развитием методов синтеза в области ВМС. Крупнейшим достижением следует отметить полимеризацию мономеров диенового ряда, получению С.В. Лебедевым и приведению к промышленному производству синтетических каучуков, а также разработка Карозерсом методов поликонденсации с помощью которых было получено множество синтетических веществ, особенно важных волокнообразующих полимеров – полиамидов.

Основная особенность ВМС заложена в названии. Эти вещества состоят из молекул-гигантов (макромолекул), образующихся в результате химического взаимодействия большого числа молекул-мономеров. Комбинация малых молекул одинакового или разного химического строения, удерживаемых вместе ковалентными связями и имеющими большую молекулярную массу называется *высокомолекулярным соединением (ВМС) или полимером*. Вещества, молекулы которых состоят из многократно повторяющихся структурных единиц, называются *полимерами*. Важнейшие исходные мономеры и соответствующие им ВМС представлены в табл. 1.

1 Важнейшие исходные мономеры и соответствующие им ВМС (полимеры)

Исходные мономеры	Название полимера
-------------------	-------------------

$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ – этилен	полиэтилен
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ – хлорэтилен	полихлорвинил
$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ – тетрафторэтилен	фторопласт – 4 (тефлон)
$\text{CF}_2 = \text{CFCl}$ – хлортрифторэтилен	фторопласт – 3
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ – стирол	полистирол
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CN})$ – акрилонитрил	полиакрилонитрил
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ – изобутилен	полиизобутилен
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ – бутадиен	полибутадиен
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$ – изобутадиен (изопрен)	натуральный каучук
$\text{OC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}$ – капролактам	капрон
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ бутадиен стирол	бутадиен-стирольный каучук
$\text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ терефталевая кислота этиленгликоль	лавсан
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ бутадиен метилстирол	дивинилметилстирольный каучук
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$ бутадиен изопрен	изопреновый каучук
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CN})$ бутадиен акрилонитрил	бутадиен-стирольный каучук
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{Cl}) - \text{CH} = \text{CH}_2$ бутадиен хлорилен	наприт
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ – изобутилен	полиизобутилен
$\text{CH}_2 = \text{O}$ – формальдегид	полиформальдегид
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ \diagdown / – оксиэтилен O	полиоксиэтилен
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – мочеви́на	полимочевина

Физические свойства высокомолекулярных соединений (полимеров)

Высокомолекулярные соединения по своим свойствам и внешнему виду отличаются от исходных мономеров. Их физические свойства проявляются в очень широком диапазоне: они могут быть твердыми или мягкими, жесткими или каучукоподобными, хрупкими или прочными, плавкими или неплавкими. ВМС обладают высокой эластичностью, трудно растворимы, причем растворимость падает по мере увеличения молярной массы. Обычно растворение идет очень медленно, и ему часто предшествует набухание, в ходе которого молекулы растворителя проникают в массу растворяемого полимера. Полученные растворы даже при невысоких концентрациях обладают большой вязкостью, во много раз превосходящей вязкость концентрированных растворов низкомолекулярных соединений.

Полимеры не летучи и не обладают ясно выраженной температурой плавления; при нагревании они постепенно размягчаются и плавятся, а многие разлагаются без плавления. Чем больше размер молекул полимера, тем выше температура его размягчения и плавления. Это связано с тем, что в ВМС существует несколько областей. В полимерах наряду с кристаллическими областями имеются области с неупорядочным расположением макромолекул, т.е. аморфные области. С ростом кристаллических областей в высокомолекулярных соединениях повышаются их прочность и жесткость. Высококристаллические химические волокна отличаются своей прочностью, каучуки обладают аморфной структурой. При нагревании каучуков наблюдается переход их стеклообразного состояния в высокоэластичное. Зависимость деформации от температуры при постоянной нагрузке представлена на рис. 9

Границы перехода из одной области в другую обусловлены размерами макромолекул и структурой полимера.

Стекло – об- разное состоя- ние	Высокоэластичное состояние	Вязкотекучее состояние
---------------------------------------	-------------------------------	---------------------------

T_c T_T T

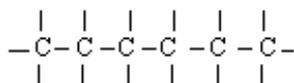
Рис. 9 Зависимость деформации полимера от температуры при постоянной нагрузке
Классификация высокомолекулярных соединений (полимеров)

Существует несколько типов классификаций:

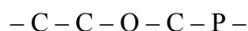
1) по происхождению: а) *природные*; б) *синтетические*;

2) по химическому составу главной цепи:

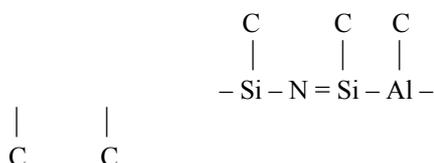
а) *карбоцепные* – главная цепь состоит только из атомов углерода (полиэтилен, полибутилен и др.);



б) *гетероцепные (разнородные)* – главная цепь содержит кроме атомов углерода, еще и атомы O, N, Si, P и другие элементы (целлюлоза, белки, полиамиды, капрон, полиэфиры и другие);



в) *элементоорганические* – в главной цепи содержатся атомы Si, Al, Ni, P, а боковые цепи состоят из углеродных группировок. Такие полимеры отличаются своей прочностью, твердостью и стойкостью к высоким температурам.



3) по характеру расположения элементарных звеньев:

а) *линейная* – структура, при которой каждое элементарное звено связано только с двумя соседними, образуя нитевидные молекулы. При этом достигается как бы равномерное "распределение нагрузки" по всей цепи (рис. 10):

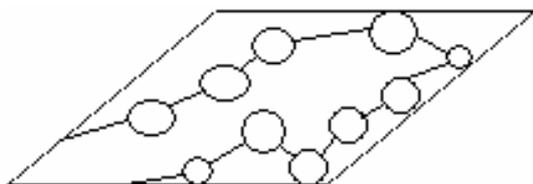


Рис. 10 Высокомолекулярные соединения с линейными связями

Подобные нитевидные молекулы могут располагаться параллельно, переплетаться друг с другом и быть свернутыми в клубок. ВМС с такой формой молекул прочны, эластичны, способны растворяться и могут плавиться;

б) *разветвленная* – это структура с боковыми ответвлениями длинной цепи, боковые ответвления имеют меньшую длину, чем основная цепь (рис. 11).



Рис. 11 Высокомолекулярные соединения с разветвленными связями

Разветвленные ВМС труднее, чем линейные, растворяются и плавятся;

в) *трехмерные структуры*. Линейные или разветвленные молекулы в определенных условиях могут химически связываться между собой поперечными мостиками из атомов или групп атомов, образуя "сшитые" молекулы. Увеличение количества поперечных мостиков приводит к неограниченной по величине пространственной, трехмерной структуре (рис. 12).

или несколько функциональных групп, сопровождающийся выделением за счет этих групп таких веществ как вода, NH_3 , H_2G и т.п. называется *реакцией поликонденсации*. Состав элементарного полимера в этом случае отличается от состава исходного мономера и имеют меньшую молекулярную массу, чем полимеризационные:



Изменяя строение и длину цепи, чередование звеньев, составляющих молекулу ВМС, состав исходных мономеров, условия проведения синтеза и последующую отработку, можно создать ВМС с самыми разнообразными свойствами.

Методы получения высокомолекулярных соединений (полимеров)

Классификация способов получения синтетических ВМС (рис. 13):

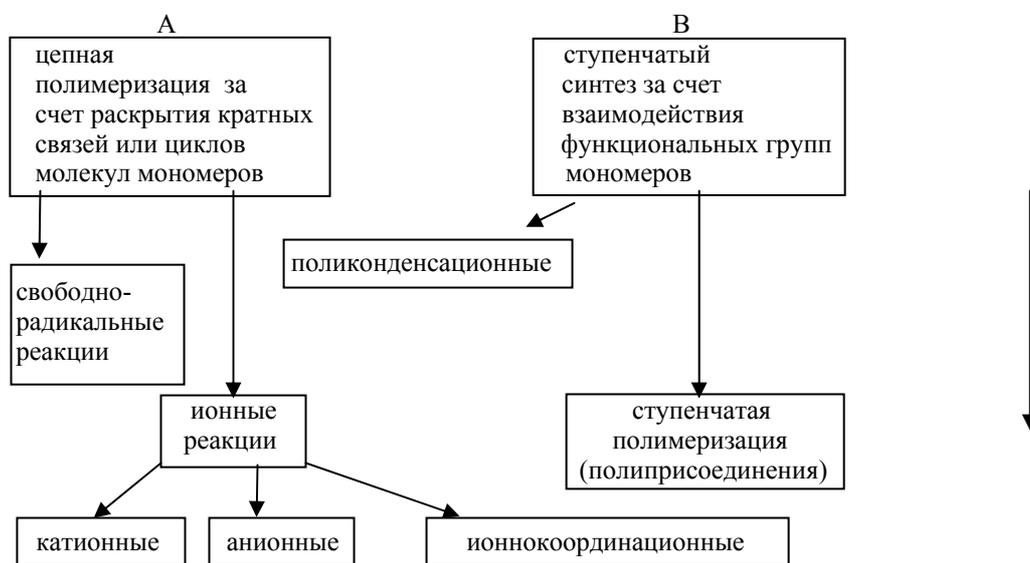


Рис. 13 Классификация способов получения высокомолекулярных соединений

Механизм свободно – радикальной полимеризации разработан в работах С.С. Лебедева, Г. Штаудингера в тридцатых годах.

Наиболее применяемый в промышленности метод – полимеризация, которая может быть вызвана различными факторами: температурой, облучением, применением катализаторов. Методы полимеризации разделяются на:

1 Полимеризация в блоке или массе.

Ее осуществляют в автоклавах, куда помещают мономер, катализатор или инициатор и нагревают до заданной температуры. После начала реакции, которая протекает с выделением тепла, обогрев меняется на охлаждение. Этим методом поддерживать оптимальную температуру очень трудно. Поэтому получают полимеры с различной длиной цепочки, что является недостатком этого метода. Этим методом получают бутадиев, каучук, полистирол, полимеры метакриловой кислоты.

2 Полимеризация в растворе.

Подбирается растворитель для мономера. В этом растворителе растворяют мономер, а также катализатор. Аппараты снабжены механической мешалкой. После полимеризации полимер выпадает в осадок, его отфильтровывают, промывают и сушат. Если полимер растворяется в растворителе, то получают лаки, применяемые в промышленности.

3 Полимеризация в эмульсиях.

Эта полимеризация осуществляется в аппаратах, снабженных механическими мешалками, рубашками для обогрева или охлаждения. В аппарат вносят жидкий мономер, катализатор или инициатор, эмульгатор. При интенсивном перемешивании образуется эмульсия. После проведения процесса полимер выпадает в осадок. Полимер получается высокого качества за счет возможности поддержания оптимальной температуры. Недостаток: трудность отделения эмульгатора и катализатора от полимера.

4 Капельная полимеризация (суспензионная).

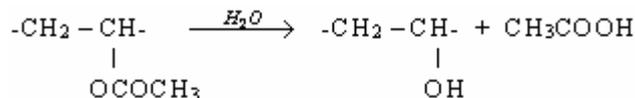
Используется инициаторы, растворимые в мономере. Получают крупные капли (0,05...0,3 см), что облегчает отделение и очистку образующегося полимера от добавок: катализатора и эмульгатора.

Химические свойства высокомолекулярных соединений (полимеров)

Можно предложить три вида классификаций химических реакций в полимерах. Первая классификация такая же, как и в органической химии: реакция замещения, присоединения. Вторая классификация химических реакций – в зависимости от молекулярной природы реагентов при различной их химической природе. Третья классификация основана на характере изменения химической структуры макромолекул в результате химической реакции. Эта классификация наиболее информативна с точки зрения состояния и свойств продуктов реакции. По этой квалификации реакции делятся на:

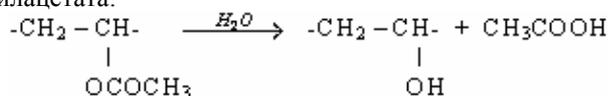
1) проявление специфики полимерного состояния вещества в химических реакциях.

Типичным полимером является реакция гидролиза поливинилацетата:

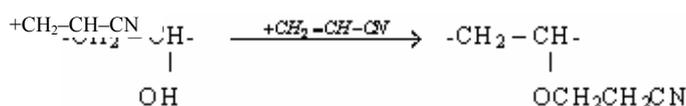


Длина молекулы не меняется, но реагируют не все сложноэфирные группы. Поэтому конечный продукт композиционно неоднороден.

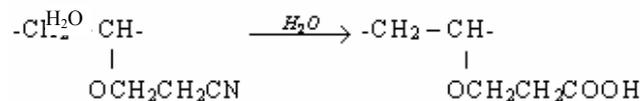
Иногда гидролиз является методом получения желаемого полимера. Например, поливиниловый спирт получают гидролизом поливинилацетата:



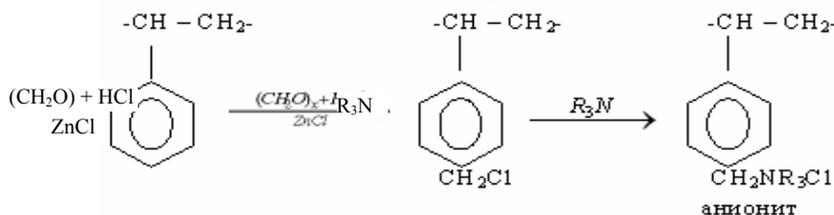
Другой пример – получение цианэтиловых эфиров поливинилового спирта с целью повышения его стойкости к воде:



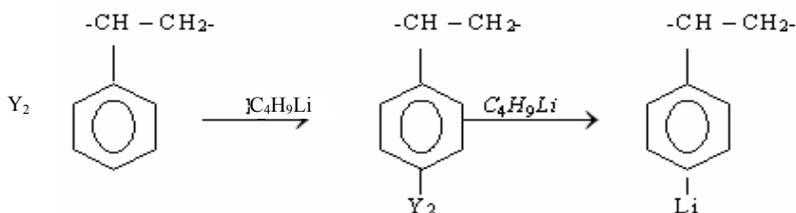
и далее



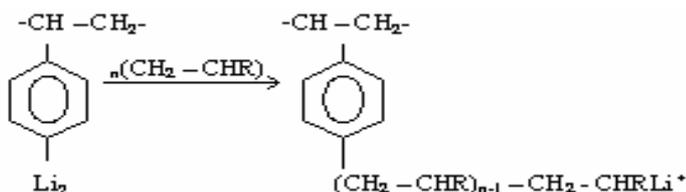
2) реакция хлорметилирования полистирола используется для получения анионитов:



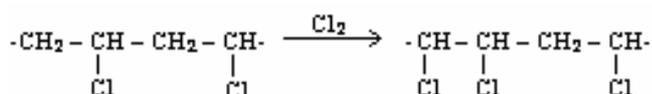
3) металлизирование полимеров для увеличения реакционной способности промышленных полимеров:



Наличие связи С-Li позволяет проводить, затем прививку на него другого мономера или вводить химически активные функциональные группы:

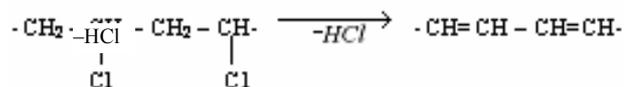


4) реакции хлорирования:

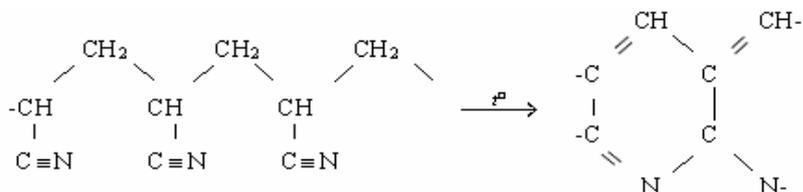


Хлорирование поливинилхлорида улучшает его растворимость, получается волокна "хлорин".

5) реакции отщепления. Так при отщеплении хлористого водорода от поливинилхлорида получается поливинилены – полимеры с системами сопряженных связей, обладающих полупроводниковыми и магнитными свойствами:



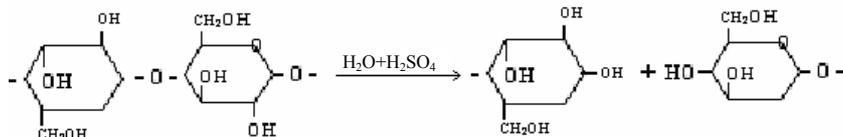
При реакциях отщепления возможно образование циклов, что приводит к изменению структуры, а часто и длины макромолекул:



Полученный циклический полимер применяют для производства волокон и пленок, устойчивых до 800 °С. Поскольку этот полимер окрашен в черный цвет, его называют "черным орлоном".

6) реакции деструкции – это реакции, в результате которых ухудшаются свойства полимеров, за счет распада молекулярных цепей. Эти реакции протекают в полимерах под воздействием теплоты, света, излучения высоких энергий, кислорода, озона, механических напряжений и др.

7) старение полимеров. В процессе хранения и эксплуатации изделий из полимеров может происходить потеря работоспособности изделий из полимеров, приводящее к старению полимеров. Под *старением полимеров* понимается комплекс химических и физических изменений, приводящих к ухудшению механических свойств и снижению работоспособности изделий из полимеров. В более широком смысле старением может быть названо всякое изменение молекулярной, надмолекулярной или фазовой структуры полимеров и полимерных материалов, приводящее к изменению физико-механических свойств в процессе хранения и эксплуатации изделий из полимеров. Например, распад молекул целлюлозы под каталитическим действием кислот:



Кроме того, существует термическая деструкция полимеров, которая используется в аналитических целях для изучения структуры полимерных макромолекул.

Пластические массы (пластмассы), их свойства

Твердые синтетические ВМС или их смеси с различными наполнителями, способные при высоких температурах и давлениях переходить в пластическое состояние, т.е. разлагаться и формоваться называют *пластическими массами*. После охлаждения они затвердевают и устойчиво сохраняют заданную форму. Изделия из пластмасс при н.у. обладают высокой твердостью. По составу пластмассы делятся на наполненные и ненаполненные. Наполненные пластмассы кроме ВМС содержат наполнители, пластификаторы, красители, стабилизаторы, отвердители и т.д. Твердые вещества, которые вводятся для придания пластмассам определенных физических свойств (твердости, прочности и т.п.), называются *наполнителями*. Малолетучие вещества, повышающие пластичность композиции при высокой температуре и придающие изделию морозостойкость, большую упругость и эластичность, называются *пластификаторами*. Вещества, придающие пластмассам желаемую окраску, называются *красителями*. Вещества, вызывающие образование неплавких пластмасс, называются *отвердителями*. Пластические массы используются как конструктивные материалы при изготовлении разнообразных узлов и деталей, так как имеют ряд преимуществ: 1) легче металлов в 4...6 раз; 2) стойкие к атмосферным воздействиям; 3) коррозионностойкие; 4) обладают высокой механической стойкостью; 5) возможно получать изделие различной конфигурации. Однако, они имеют и ряд недостатков: 1) низкая термостойкость (<150 °С); 2) подвержены старению.

Применение высокомолекулярных соединений (полимеров)

Громадное значение в народном хозяйстве имеют природные и синтетические ВМС. Примерами природных ВМС могут служить крахмал и целлюлоза, а также белки, природные каучуки. Все большее значение приобретают синтетические ВМС или синтетические высокополимеры. Это разнообразные материалы, на основе которых получают пластические массы (пластмассы) – сложные композиции, в которые вводят различные наполнители и добавки, придающие полимерам необходимый комплекс технических свойств. Полимеры и пластмассы являются ценными заместителями многих природных материалов (металлов, дерева, кожи, клеев и т.п.). Синтетические волокна успешно заменяют натуральные (шелковые, шерстяные, хлопчатобумажные). Из них производятся красители, лекарственные и душистые вещества, моющие препараты и т.п. Как природные, так и синтетические ВМС могут быть эластичными и жесткими, твердыми и мягкими, прозрачными или непрозрачными.

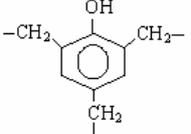
цаемыми, могут сочетать самые неожиданные свойства: твердость стали при малой плотности, химическую стойкость с твердостью и т.п. Подобная универсальность позволяет изготавливать детали любой формы и размера. Без ВМС немислим технический прогресс. Основные промышленные полимеры и их свойства (табл. 2).

2 Основные промышленные полимеры и их свойства

Название	Структурная формула	Средняя молекулярная масса, тыс. ед.	Плотность, кг/м ³	Прочность на растяжение, МПа	Удлинение при разрыве, %
Полиэтилен низкой плотности (высокого давления)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	80...500	920	14	600
Полиэтилен высокой плотности (низкого давления)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	80...800	950	22	300...700
Полипропилен	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	80...200	910	25...40	200
Полистирол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	50...300	1050...1080	37...40	1,5...3,0
Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	20...200	1200	140	3,5
Поливинилхлорид	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	30...150	1400	40...60	50...100
Поливинилацетат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	10...1600	1190	25...50	10...20

Продолжение табл. 2

Название	Структурная формула	Средняя молекулярная масса, тыс. ед.	Плотность, кг/м ³	Прочность на растяжение, МПа	Удлинение при разрыве, %
Поливинилацетат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	10...1600	1190	25...50	10...20
Поливиниловый спирт	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	10...100	1200...1300	60...120	3
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}- \end{array}$	10...35	1130	60...70	150...400
Найлон (полигексаметиленадипамид)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}- \end{array}$	10...25	1140	80	20...30
Полиэтилентерефталат (полиэфир)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \end{array}$	15...30	1330	100...180	60...180
Полиуретан (пенопласт)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\text{C}-\text{O}-\text{R}'-\text{O}- \end{array}$	-	0.03...0.04	0,1	100

Поликарбонат	$\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3)_2\text{-C(=O)-O-C-}$	50...500	1200	57...70	50
Фторопласт	$\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$	140...500	2200	14...35	250...500
Фенолформальдегидная смола					0,6...0,8
Полиизопрен	$\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-}$	35...1300	910...920	23...32	750...900
Полибутадиен (синтетический каучук)	$\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-}$	100...350	910...920	1,8...2,5	350...550

Продолжение табл. 2

Название	Структурная формула	Средняя молекулярная масса, тыс. ед.	Плотность, кг/м ³	Прочность на растяжение, МПа	Удлинение при разрыве, %
Бутадиен-стирольный каучук	$\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-}$	150...400	930...950	2...3	700...800
Акрилон (нитрон)	$\text{-CH}_2\text{-CH(CN)-}$				
Полиэтилтерефталат (лавсан) терилен или дакрон	$\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-COOCH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$				

Исходные мономеры и получаемые из них высокомолекулярные соединения (полимеры)
Этилен

Данное химическое соединение используется при производстве следующих веществ (рис. 14).

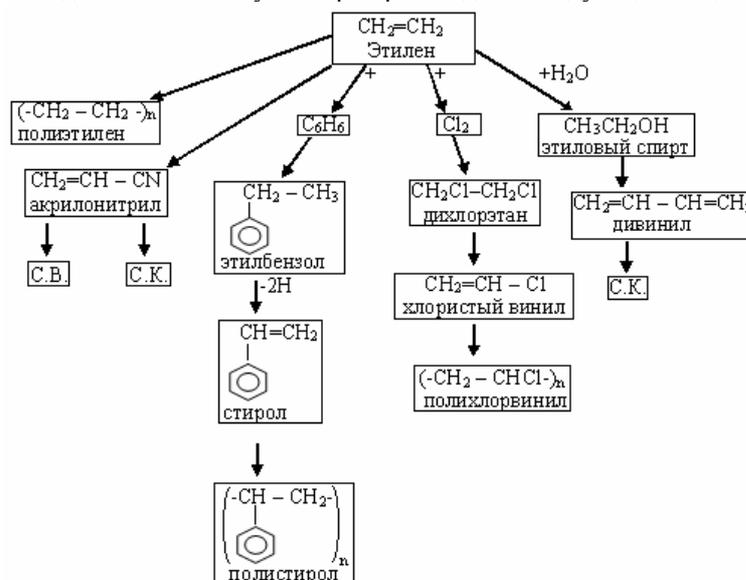


Рис. 14 Получаемые из этилена полимеры
Производство полиэтилена

Наиболее широко применяется полиэтилен. Его получают из этилена тремя способами: 1) полимеризацией при $P = 1000...2000$ атм., $t = 180...200$ °С. Инициатор – небольшое количество O_2 (0,005...0,05 %); 2) полимеризацией при атмосферном или небольшом давлении (2...6 атм.), $t = 60...70$ °С в присутствии металлоорганического катализатора в среде нефтяного углеводорода при отсутствии влаги и O_2 ; 3) полимеризацией при $P = 25...50$ атм., $t = 110...140$ °С, катализаторах – Cr_2O_3 , CrO_3 .

Схема получения полиэтилена при высоком давлении представлена на рис. 15:

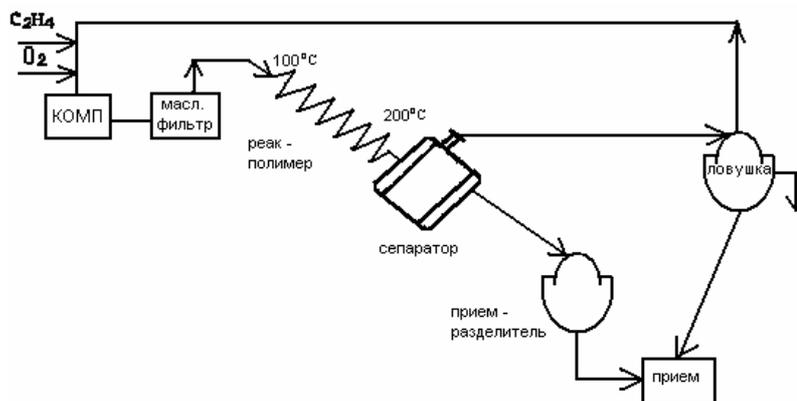
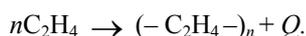


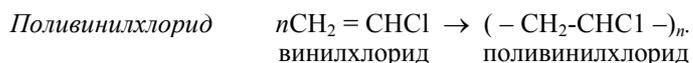
Рис. 15 Схема получения полиэтилена при высоком давлении

Полимеризация под высоким давлением представляет цепную реакцию, происходящую по радикальному механизму



Очищенный этилен 99,9 %, катализатор – O_2 вместе с обратным этиленом сжимают в компрессоре до 1000...1500 атм. и подается через маслофильтр в реактор-полимеризатор. Он представляет собой систему наклонно расположенных труб диаметром 28 мм, длиной 300 м, в которых сверху вниз температура повышается с 100 до 200 °С. В этих условиях происходит полимеризация этилена. Полученная смесь расплавленного полиэтилена и непрореагировавшего этилена поступает в сепаратор ($P = 250 \dots 300$ атм.), затем – приемник-разделитель ($P = 1 \dots 3$ атм.). Полимер направляется на стабилизацию, окрашивание, грануляцию. Непрореагировавший C_2H_4 через ловушку поступает в компрессор. Степень конверсии исходного этилена 10...12 % за один цикл. Схема производства циклическая, замкнутая, степень превращения этилена в полиэтилен 98...96 %.

Полиэтилен применяется в производстве водопроводных, канализационных, газовых труб, так как обладает высокой химической стойкостью и водонепроницаемостью, малой газонепроницаемостью. Его применяют в качестве электроизоляционного материала, а также для изготовления пленок, посуды, шлангов.



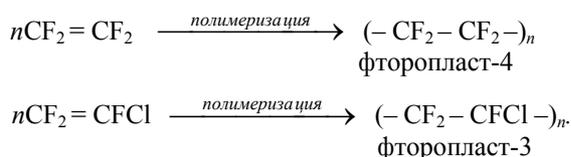
Полихлорвиниловая смола.

Мономером для получения полихлорвиниловой смолы служит хлористый винил ($\text{CH}_2 = \text{CHCl}$). Смола получается водоземulsionным способом. Реактор для получения смолы изготовлен из биметалла, внутренний слой которого сделан из нержавеющей стали. Реактор снабжен мешалкой, в него загружают 5 % раствор желатина (эмульгатор, затем инициатор или катализатор и хлористый винил в соотношении $\text{CH}_2 = \text{CHCl} : \text{H}_2\text{O} = (1,1 \dots 1,3) : (1 \dots 0,9)$). Чистота хлористого винила очень высока 99 %. Реактор снабжен рубашкой для подогрева и охлаждения. Температура и время для каждой марки смолы различна ($\tau = 20 \dots 70$ часов). После реакции полимеризации массу обрабатывают щелочью для улучшения ее термостойкости. Полимер отделяют центрифугированием с последующим отжимом на нутч-фильтрах и сушат.

Из полихлорвиниловой смолы получают различные пластмассы. Наибольшее значение имеет винилпласт. Это твердое темно-коричневого цвета материал, устойчив к действию кислоты, щелочей и большинства органических растворителей, легко формируется, склеивается, сваривается, однако имеет низкую термостойкость и хрупкость. Изготавливают из него пластины, пленки, трубы, реакторы, используется для футеровки электролизных ванн. Изделия из него обладают достаточно высокой прочностью. В строительстве используется при изготовлении линолеума для полов, линкруста для внутренней отделки стен, гидро- и газоизоляционных пленок, водопроводных труб, поропластов для тепловой изоляции.

Фторопласты.

Получают фторопласты водоземulsionным способом из фторэтилена:



По коррозионной устойчивости они превосходят все известные материалы, фторопласт-4 превосходит золото и платину. Кроме того, он является диэлектриком. Изделия из фторопласта-4 могут работать в большом температурном интервале ($-190 \dots +260$ °С), а кратковременно в интервале $+300 \dots +400$ °С. Этот материал легко обрабатывается резанием, сваривается, позволяет разрешить многие технические проблемы.



Аналогичен полиэтилену, но отличается от него значительно большей механической прочностью и твердостью при повышенных температурах. Идет на изготовление труб для горячего водоснабжения, центробежных насосов, различных деталей химической аппаратуры, а также применяется в качестве ан-

ционных пленок.

Конденсационные смолы и пластмассы на их основе

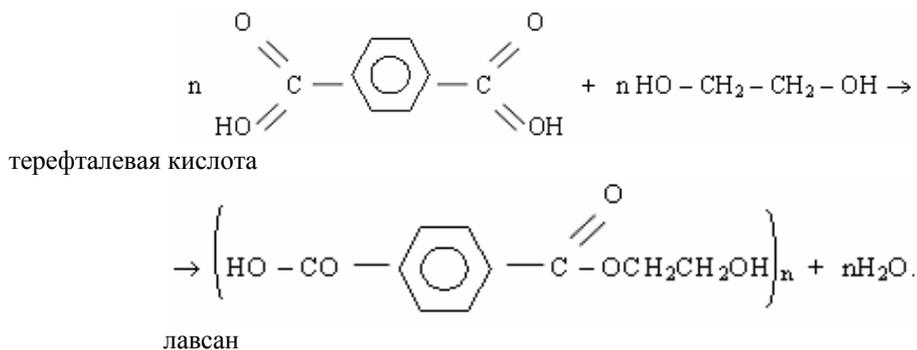
Эпоксидные и фурановые смолы содержат в макромолекуле эпоксидную группу $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-$ или фурановые циклы $\text{HC}-\text{CH}$



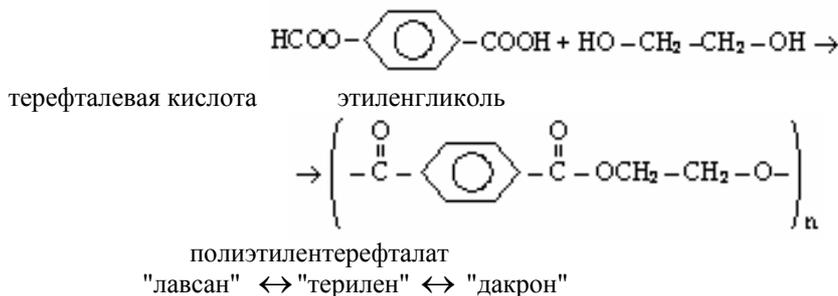
Эпоксидные смолы прочны, обладают высокой адгезией к металлам, стеклу, керамике, малой усадкой при отверждении, стойкостью к действию многих химических реагентов, хорошо сочетаются с другими полимерами. Фурановые смолы применяют для изготовления композиций минерального наполнителя. Так, введением в бетон в качестве добавки, получается полимербетон, обладающий высокой прочностью и химической стойкостью. Эти смолы являются сравнительно дешевыми и недефицитными.

Синтетические волокна

Полиэтилентерефталат ("лавсан" ↔ "терилен" ↔ "дакрон")

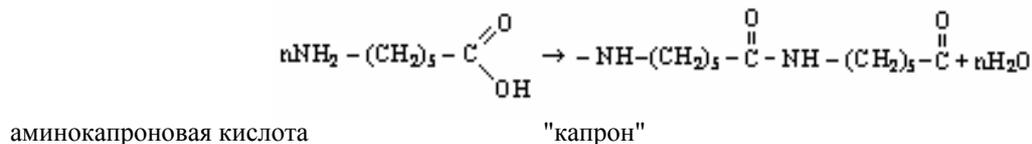


Реакцией конденсации получают фенолформальдегид, аминокформальдегидные, полиамидные, кремнеорганические смолы.

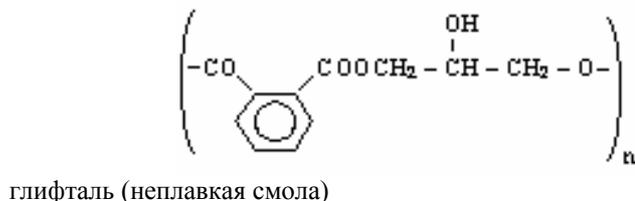


Волокно напоминает шерсть, но значительно более прочное, дающее несминаемые ткани. Он обладает высокой термо-, влаго- и светоустойчивостью, устойчив к действию щелочей, кислот и окислителей.

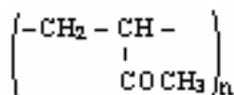
"Капрон"



"Глифтал"

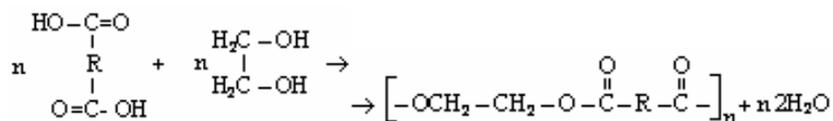


Полиметилвинилкетон



полиметилвинилкетон – прозрачная стекловидная масса

Полиэфир этиленгликоля ("лавсан", "терилен")



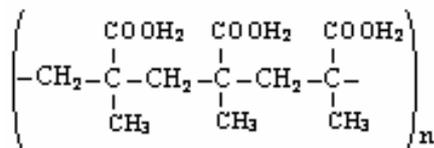
двухосновная кислота этиленгликоль

полиэфир этиленгликоля

лавсан

терилен

Стекловидный полимер (органическое стекло)



стекловидный полимер (органическое стекло) – обладает ценными техническими свойствами

Каучук и резина

Каучук... Небольшое слово, пришедшее из душных джунглей Амазонки. Состоит из слов кау – дерево и учу – течь. Так называется продукт, получаемый из тропического дерева гевея.

Натуральный каучук – аморфное способное кристаллизоваться в твердое тело ($\rho = 0,42 \text{ г/см}^3$), не набухает и не растворяется в воде, спирте, ацетоне и т.д. Набухая и растворяясь в жирных и ароматических углеводородах (бензине, бензоле, эфире) и их производных образует коллоидные (клееобразные) растворы, широко используемые в технике. Натуральный каучук однороден по своей молекулярной структуре, отличается высокими физическими и технологическими свойствами, т.е. способен к обработке, при $80 \text{ }^\circ\text{C}$, теряет эластичность, при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ превращается в смолоподобную жидкость, после затвердевания которого уже невозможно получить первоначальный продукт, при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ разлагается с образованием ряда газообразных и жидких продуктов. Каучук – хороший диэлектрик, имеет низкую водо- и газопроницаемость. Теплопроводность в 100 раз ниже, чем у стали. Кроме этого он обладает:

1) *эластичностью* (упругостью). Способность восстанавливать первоначальную форму после прекращения действия сил, вызывающих деформацию, обратимая деформация растяжения 100 %, обычного твердого тела 1 %.

2) *пластичностью* – способностью к необратимым деформациям проявляется при нагревании и механической обработки.

В 1826 г. Фарадей указал на углеводородную форму каучука. Первоначально формула была принята C_5H_8 . В 1835 г. немецкий ученый Химли начал изучать молекулярный состав каучука. По мере изучения стало очевидно, что каучук это полимер. Это подтвердили работы английского химика Вильямса, француза Г. Бушарда, англичанина Тильдена. В 1895 г. В.Н. Ипатьев установил строения натурального каучука и осуществил его синтез. Процесс получения каучука можно изобразить:



Каучуки подразделяются на натуральные и синтетические. В течение долгих лет получали только натуральный каучук. В 1910 г. химик Сергей Васильевич Лебедев получил синтетический каучук из дивинила $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ – бутадиена – 1,3. Именно на базе этого вещества в 1932 г. возникла промышленность синтетического каучука. Дивинил получают из этанола с применением катализатора сложного состава. Возникло новое слово СК – синтетический каучук. В 1932 г. в Ярославле построен первый завод по производству СК, затем Воронеж, Ефремов. В Германии СК начали производить в 1937, США 1942 г.

Каучуки могут быть разделены по исходному сырью на два класса: 1) изготовленные на основе одного мономера; 2) сополимерные (из 2 или 3 мономеров). В зависимости от применения СК и резины на их основе делятся на две группы:

1) общего назначения (изготавливают шины, большинство резиновых изделий);

2) специального назначения, обладающие специфическими свойствами, позволяющие их использовать в более тяжелых условиях.

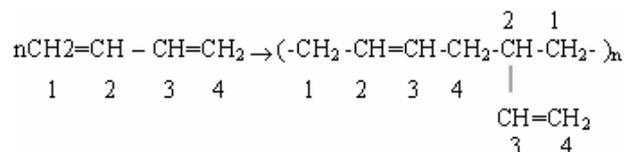
В последние годы возрастает производство стереорегулярных каучуков, свойства которых выше натуральных.

Процесс полимеризации чистого бутадиена можно произвести двумя блочными методами:

1) полимеризация в массе в жидком состоянии;

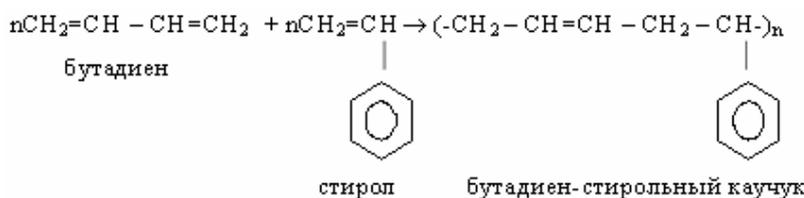
2) полимеризация в газообразном состоянии;

Оба метода периодические, осуществляемые в стальных автоклавах емкостью $2,7 \text{ м}^3$, $P = 90 \dots 100 \text{ атм.}$, $t = 30 \dots 40 \text{ }^\circ\text{C}$, катализатор – металлический натрий, поэтому каучук называется натрий бутадиеновый. По блочному методу получают полимер $M_n = 80\,000 \dots 200\,000$ за счет соединений по месту 1,2 и 3,4:



что ухудшает его эластичность и другие свойства.

Эмульсионный метод полимеризации позволяет осуществлять непрерывный высоко-производственный процесс с получением больших партий СК, однородного по своим свойствам. В настоящее время наибольшее распространение получил бутадиен-стирольный каучук:



Совместная полимеризация, осуществляемая в водной среде, при $t = 5 \dots 50 \text{ }^\circ\text{C}$ в батарее последовательно соединенных полимеризаторов, позволяет увеличить время полимеризации. Приготовленную заранее смесь смешивают с водой и эмульгатором (канифольное мыло) в аппарате предварительного эмульгирования. Готовая эмульсия с раствором инициатора закачивается в первый по ходу полимеризатор. Полимеризатор – аппарат изготовленный из биметалла, покрыт кислотоупорной эмалью, емкостью $12 \dots 20 \text{ м}^3$, снабжен мешалкой с горизонтальными лопастями. С каждого кубического метра получают до 12 кг полимера в час. Из полученного латекса удаляют незаполимеризованные мономеры. Для выделения каучука к латексу добавляют электролиты (NaCl , CaCl_2 , H_2SO_4 , CH_3COOH). Скоагулированный каучук поступает на стальную сетку, где отмывается, обезвоживается и формуется в виде лент каучука, которые после сушки горячим воздухом припудриваются тальком и сворачиваются в рулоны. Бутадиен-стирольные каучуки различаются как по условиям полимеризации, так и по соответствию мономеров в исходной смеси. Так полимеризация при $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить "холодный" каучук, обладающий более высокой молярной массой и дающий резины с лучшей износостойкостью.

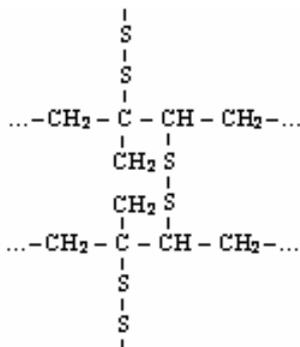
Производство резиновых изделий состоит из трех основных стадий:

- 1) приготовление сырой резиновой смеси;
- 2) формование;
- 3) вулканизация.

Главной составной частью, определяющей свойства резины, является каучук, к которому добавляют вулканизирующие вещества – ускорители, смягчители, противостарители, наполнители и другие соединения. В процессе вулканизации (нагрев смеси каучука и S) при высокой температуре ($120 \dots 160 \text{ }^\circ\text{C}$) и $P = 30 \dots 60 \text{ атм.}$, сера химически присоединяется к линейным молекулам каучука, сшивая их в трехмерную структуру, образует резину.

Резина намного прочнее и эластичнее, чем каучук, из которого она получена. Специального сорта резины по прочности могут превосходить сталь. Резина прочна, газо- и водонепроницаема, хорошо растяжима и легка. Она служит прекрасным изолятором, устойчива к действию многих агрессивных сред, масел, стойка к истиранию, растворима в бензине и других органических растворителях. Сочетание всех этих свойств и делает резину в большинстве случаев незаменимой.

Резины состоят из вулканизированных каучуков и сажи, масса которых достигает 50 % массы резины. В зависимости от соотношения компонентов и от распределения серы и сажи в каучуке можно получать резины с разнообразными свойствами. Смешение каучука с серой и нагревание до определенной температуры называется процессом *вулканизации*. Каучук с большим содержанием серы называется *эбонитом*. При вулканизации сера присоединяется к двойным связям макромолекул каучука и "сшивает" их, образуя дисульфидные "мостики":



В результате вулканизации каучук теряет пластичность, становится упругим.

Древесина

Главными составными частями древесины являются целлюлоза (43...56 %) $C_6H_{10}O_5$ и (19...30 %) лигнин – высокомолекулярное ароматическое вещество фенольного характера. Благодаря своим ценным свойствам – высокая прочность при небольшом объемном весе, малая теплопроводность, легкость обработки, простота скрепления отдельных элементов, древесина издавна служит важным строительным материалом. Однако наряду с ценными свойствами древесина обладает и рядом недостатков: гигроскопичностью, способностью к загниванию и возгоранию, анизотропностью. Так, для повышения гнилостойкости применяют различные антисептики (NaF , Na_2SiF_6 , $ZnCl_2$, C_6Cl_5OH и др.), а для повышения огнестойкости используют антипирены ($Na_2B_4O_7$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3PO_4$). Также используют отходы древесины для производства целлюлозы, картона, бумаги, искусственного волокна, пластмасс и др. (из опилок и стружек изготовляют древесно-стружечные, древесно-волокнистые плиты, ксилолит, фибролит, прессованные доски и т.д.). Применение этих материалов дает экономии древесины и снижает стоимость строительства.

Битумы

Битумами называют обширную группу твердых или жидких материалов, которые состоят в основном из углеводородов и их производных, содержащих кислород, азот или серу. Применяются большей частью в качестве органических вяжущих веществ или в качестве гидроизолирующих материалов. В настоящее время битумы получают из соответствующих нефтепродуктов. По внутреннему строению битумы представляют собой сложные системы, иногда коллоидного характера, в которых – мелкие частицы асфальтенов образуют дисперсную фазу, а смесь масел и смол является дисперсионной средой. В состав общей формулы битумов входят нафтены, в молекулах которых содержится 2, 3 и большее число циклических группировок.

Битумы получили в настоящее время очень разнообразное применение. Их ежегодный расход составляет десятки миллионов тонн. На первом месте следует назвать их применение в составе дорожных покрытий и при строительстве аэродромов. Другой важной областью их применения являются поверхностные покрытия подземных трубопроводов для защиты их от коррозии. Эффективность этого метода защиты определяется не только высокими гидроизоляционными свойствами битумных покрытий, но также и их хорошим электроизолирующим действием, сильно уменьшающим вредное влияние блуждающих токов. Особенно важной является защита от коррозии магистральных нефтепроводов и газопроводов, где используются трубы большого диаметра. При строительстве зданий для гидроизоляции подземных частей сооружений и межэтажных перекрытий обычно применяют различные битумные материалы. Широко применяются они и для кровли. Гидроизоляционные свойства толя и рубероида создаются битумной пропиткой соответствующего рулонного материала. Во всех этих областях применения битумов важную роль играет способность их прочно сцепляться с поверхностью каменных материалов и металлов, а также способность обратимо размягчаться при нагревании.

Лаки, краски, поверхностные покрытия

Лаки и краски характеризуются способностью при нанесении их в жидком виде тонким слоем на поверхность металла, дерева, бетона, после высыхания образовывать твердую пленку, прочно сцепляющуюся с поверхностью. Пленку, образованную лаками и красками на отделанной поверхности, называют лакокрасочным покрытием, которые могут быть либо прозрачными, либо пигментированными.

В строительстве лакокрасочные покрытия применяют для придания красивого вида помещениям, сооружениям и для предохранения строительных деталей и частей зданий от коррозии. Некоторые лаки и краски имеют специальное значение (например, жароупорные лаки, огнезащитные и антисептические краски для дерева).

В состав лаков и красок входят связующие вещества (пленкообразующие), пигменты (для непрозрачных покрытий) и растворители или разбавители. В лаках пленкообразующими веществами являются, главным образом, синтетические полимеры. В красках, помимо синтетических полимеров, связующими могут быть неорганические вяжущие вещества, клеи из природного сырья, олифы. Натуральная олифа долгое время служила основой масляных красок. Ее готовят нагреванием льняного масла при 120...150 °С в течение 30...50 часов с продувкой воздуха. Жидкость понемногу густеет и при достижении требуемой вязкости в нее вводят сиккативы (ускорители твердения – оксиды Pb , Mn , Co и их соли). Основным компонентом лаков и красок являются растворители или разбавители. Растворителями служат органические жидкости, легко улетучивающиеся при высыхании пленки. К ним относятся: скипидар, бензол, дихлорэтан. Растворители применяют для придания лакам и некоторым краскам необходимой (рабочей) консистенции.

Разбавителями называются жидкости, не растворяющие пленкообразующих веществ и служащие лишь для уменьшения их вязкости. В качестве разбавителей применяют олифы. Лаки обычно называются в соответствии с видом пленкообразующего вещества: смоляные лаки (перхлорвиниловые, глифталевые), нитролаки, битумные лаки (асфальтовые). Реже их называют в зависимости от вида растворителя – спиртовые лаки.

Отметим лишь две группы таких материалов: а) полимерцементные краски, используемые для отделки фасадов бетонных и кирпичных зданий. Они состоят из белого портландцемента, водной дисперсии полимера (эмульсии), наполнителя (асбестовая пыль, тальк) и пигментов; б) кремнийорганические (силиконовые) пропиточные жидкости, лаки и краски. Они отличаются высокой термической стойкостью, повышенной морозостойкостью и возгораемостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Н.С. Ахметов. – М. : Высшая школа, 1998. – 743 с.
- 2 Глинка, Н.Л. Общая химия : учебное пособие для вузов / Н.Л. Глинка. – М. : Интеграл-Пресс, 2002. – 728 с.
- 3 Гузей, Л.С. Основные законы химии: Окислительно-восстановительные реакции / Л.С. Гузей, В.В. Сорокин. – М. : Изд-во МГУ, 1992. – 16 с.
- 4 Килимник, А.Б. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии : учебное пособие / А.Б. Килимник. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 1995. – 68 с.
- 5 Князев, Д.А. Неорганическая химия : учебник для вузов по спец. "Агрохимия и почвоведение" / Д.А. Князев, С.Н. Смаригин. – М. : Высшая школа, 1990. – 430 с.
- 6 Коровин, Н.В. Общая химия : учебник для техн. направ. и спец. вузов / Н.В. Коровин. – М. : Высшая школа, 1998. – 559 с.
- 7 Фролов, В.В. Химия : учебное пособие для машиностр. спец. вузов / В.В. Фролов. – М. : Высшая школа, 1986. – 543 с.
- 8 Хомченко, Г.П. Неорганическая химия : учебник для сельскохозяйственных вузов / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович. – М. : Высшая школа, 1987. – 464 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ПРЕДМЕТ ХИМИИ	3
СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА	7
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ	16
ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	25
ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. РАСТВОРЫ	30
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	40
ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ	55
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	65
МЕТАЛЛЫ. СПЛАВЫ	73
КОРРОЗИЯ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ НЕЕ	86
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЛИ ПОЛИМЕРЫ	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	123