

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

С. М. Арабей, И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина

ХИМИЯ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по аграрному техническому образованию
в качестве учебно-методического комплекса
для студентов учреждений высшего образования
группы специальностей 74 06 Агроинженерия*

Минск
БГАТУ
2014

УДК 54(07)
ББК 24я7
Х46

Рецензенты:

профессор кафедры биохимии и биофизики
Учреждения образования «Международный государственный
экологический университет имени А. Д. Сахарова»,
доктор химических наук *Е. И. Квасюк*;
доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств
и материалов электронной техники
Учреждения образования «Белорусский государственный
технологический университет» *А. И. Волков*

Химия : учебно-методический комплекс / С. М. Арабей,
И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2014. –
340 с.
ISBN 978-985-519-639-7.

Содержит основные научно-методические материалы по дисциплине «Химия»,
описание лабораторных работ и требования к их выполнению, задания тестовые и
для самостоятельной работы, контрольные вопросы.

Предназначено для студентов очной и заочной форм обучения.

УДК 54(07)
ББК 24я7

ISBN 978-985-519-639-7

© БГАТУ, 2014

МОДУЛЬ 0. ВВЕДЕНИЕ

Химия – одна из естественнонаучных дисциплин, знание которой необходимо для современного инженера любой специальности, поэтому подготовка будущего инженера приобретает особую значимость в связи с необходимостью использования новых материалов, созданием безотходных, ресурсо- и энергосберегающих технологий, с повышением надежности современной техники, решением экологических проблем.

Химия как учебная дисциплина формирует в сознании студентов основы фундаментальной химической науки и обладает большими системообразующими возможностями.

Системообразующими связями курса химии с общеобразовательными, общетехническими и специальными дисциплинами являются содержательно-логические и структурно-функциональные связи следующих научных направлений: теория строения атома и химической связи; термодинамическая и кинетическая теория растворов и дисперсных систем; теория горения топлива; химические источники тока; коррозия металлов; электролиз; теория строения органических веществ и полимерных материалов.

Дисциплина «Химия» создает теоретическую базу для формирования экспериментальных навыков студентов, умения проводить обобщения и использовать полученные знания в своей практической деятельности.

Изучение химии в аграрном инженерно-техническом высшем учебном заведении ставит своей целью:

- сформировать естественнонаучное мировоззрение будущих специалистов;

- дать будущим инженерам базовые научно-теоретические знания, являющиеся основой для понимания и усвоения общеобразовательных, общетехнических и специальных дисциплин и позволяющие овладеть междисциплинарным подходом при решении теоретических и практических задач в своей деятельности;

- сформировать исследовательские навыки, навыки системного и сравнительного анализа.

Задачи дисциплины:

- научить основам современного химического знания;
- определить основные понятия, теории, законы;
- закрепить и углубить приобретенные в средней школе умения и развить навыки экспериментальной работы.

В процессе обучения химии преподаватель должен руководствоваться принципом воспитывающего обучения и формировать у студента навыки решения следующих компетенций:

- академические – владение методами научного познания, системным и сравнительным анализом, проявление творчества в профессиональной деятельности, умение и потребность учиться на протяжении всей жизни;

- социально-личностные – гражданственность, коммуникативность, критическое мышление, способность к социальному взаимодействию, стремление к здоровому образу жизни;

- профессиональные – использование химических законов, теорий, закономерностей, следствий, явлений и других понятий для формирования системных и профессионально значимых материаловедческих, термодинамических, кинетических, электрохимических, агрономических, экологических и других знаний и применение их в практической деятельности.

В результате изучения дисциплины студент должен:

знать:

- основные понятия, законы, теории и сущность химических явлений и процессов, которые являются базой для дальнейшего образования инженера;

- новейшие достижения в области химии и перспективы их использования;

уметь:

- применять основные законы химических систем для решения теоретических и практических задач в инженерной деятельности;

- формулировать в химических терминах конкретные инженерные задачи и находить алгоритмы их решения;

- использовать методы физико-химических исследований в практической деятельности;

- самостоятельно изучать химическую и техническую литературу с целью повышения квалификации.

Изучение современного курса химии требует хорошей школьной подготовки по химии, физике и математике.

Взаимосвязь курса химии с другими дисциплинами строится на основе научных теорий и их структурных элементов (понятий, законов, закономерностей, следствий, фактов, явлений) с учетом знаний, приобретенных в средней школе.

Содержательно-информационный аспект этой взаимосвязи ведет к формированию системных и профессионально значимых материаловедческих, термодинамических, кинетических, электрохимических, агрономических, экологических и других знаний (табл. А). Учебно-информационная модель изучения дисциплины приведена в табл. Б.

Причинно-следственные связи дисциплины «Химия» с другими дисциплинами специальностей

| Название дисциплины, изучение которой связано с дисциплиной «Химия» | Темы, взаимосвязанные с указанной дисциплиной и рассматриваемые в дисциплине «Химия» |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 2 |
| Физика | Строение атома, периодический закон; электропроводность в металлах и полупроводниках; свойства веществ, обусловленные их агрегатным состоянием; проводники второго рода (электролиты) – вещества с ионной и ковалентной полярной связью; законы термодинамики; внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, свободная энергия Гиббса; осмотическое давление; степень диссоциации; химические источники постоянного тока, законы Фарадея, выход по току |
| Теплотехника | Энергия химической связи (горение топлива); вода и ее свойства (определение жесткости и способы ее устранения); энергетика химических процессов (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, связанная и свободная энергии); законы термодинамики; теплоты образования и сгорания вещества, удельная теплота сгорания; расчеты энергетических эффектов химических реакций; электрохимические процессы в энергетике; элементный состав и свойства органического топлива, перспективные топлива: водород, биогаз |
| Гидравлика | Вода и ее свойства; способы выражения состава раствора (концентрации); понятие об ионно-обменной сорбции; коллоиды почвы, почвенно-поглощающий комплекс (ППК) |

Продолжение табл. А

| 1 | 2 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Материаловедение. Технология конструкционных материалов | Кристаллическое строение металлов; типы кристаллических решеток и их свойства; типы связей в кристаллах и их влияние на свойства твердых тел; адгезия и когезия; методы получения металлов (восстановление железа и др. металлов); сорбционные процессы (способность поверхности металла к насыщению различными веществами); свойства растворов и дисперсных систем (СОЖ, суспензии); твердые растворы замещения и внедрения (сплавы) и их свойства; электрохимические методы обработки металлов (ЭХО); электролитическая очистка металла (рафинирование); гальванические покрытия; коррозия металлов и сплавов и методы защиты от нее; реакции полимеризации и поликонденсации, физико-механические свойства полимеров, пластмассы на основе полимеров |
| Технологические основы животноводства. Техническое обеспечение процессов животноводства | Свойства гетерогенных дисперсных систем (суспензии, эмульсии), поверхностно-активных веществ (ПАВ); моющее действие растворов; коррозия металлов и сплавов и методы защиты от нее; влияние pH среды на развитие микроорганизмов (консерванты); свойства пластмасс и их применение; виды брожения |
| Тракторы и автомобили | Коррозионные процессы (восстановительные свойства металлов), активаторы коррозии, коррозионные свойства бензинов и дизельных топлив; когезия и адгезия (окраска различных поверхностей, действие клеев и др.); расчет теплоты сгорания топлив и горючих смесей; определение удельной теплоты сгорания топлива, различные виды органического топлива, смазочные материалы, антидетонационные присадки; стехиометрические расчеты реакций горения; определение термохимической стабильности веществ; превращение угля в более удобные виды горючего (синтетические бензин и синтез-газ, жидкое горючее масло) путем термической переработки твердых топлив и др. методами; способы выражения состава раствора (концентрации); свойства растворов различной концентрации (антифризы, СОЖ и др.); свойства ПАВ – моющее действие; агрофизические и технологические свойства почвы; химические источники постоянного тока (аккумуляторы) |

| 1 | 2 |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Надежность и ремонт сельскохозяйственной техники | Восстановительные свойства металлов: коррозионные процессы и методы защиты металлов и сплавов от коррозии; когезия и адгезия (окраска различных поверхностей, действие клеев и др.); основы гальваники: законы Фарадея, электролитические способы восстановления изношенных металлических поверхностей, электролитические методы нанесения металлических покрытий; электрохимическая обработка (ЭХО) металлических поверхностей |
| Электрооборудование станций и подстанций | Электрический ток в металлах (металлическая связь); адгезия (изоляция лаками, эмалями и др.); химия конструкционных и электрохимических металлов (медь, алюминий, полупроводниковые материалы, платиновые металлы); химические источники постоянного тока (гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы); коррозия металлов и сплавов и методы защиты от нее; изоляционные и конструкционные органические полимерные материалы; термореактивные и термопластичные полимеры; волокна (натуральные, искусственные); кремний- и фторорганические полимерные материалы; каучук и материалы на его основе |

7

Таблица Б

Учебно-информационная модель изучения дисциплины

| Номер и название модуля | Общее количество аудиторных часов на модуль | Лекции (ч) | | Лаб. занятия (ч) | | Всего УСРС (ч) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| | | часы по плану | в том числе УСРС | часы по плану | в том числе УСРС | |
| М-0. Ведение | 2 | 1 | – | 1 | – | – |
| М-1. Атомно-молекулярное учение. Строение вещества. Основные закономерности протекания химических процессов | 28 | 14 | 1 | 14 | 1 | 2 |
| М-2. Растворы. Гетерогенные системы. Основы электрохимии | 28 | 12 | 1 | 16 | 2 | 3 |
| М-3. Общая характеристика химических элементов и их соединений. Специальные вопросы химии | 16 | 10 | 2 | 6 | 1 | 3 |
| Итого | 72 | 36 | 4 | 36 | 4 | 8 |

МОДУЛЬ 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Вводный комментарий к модулю

Студент должен *знать*:

– определения: молярная масса, моль вещества, молярная масса эквивалента, молекулярное уравнение, ионы, ионные уравнения, изотопы, элемент; электроотрицательность, волновая функция, химическая связь, энергия и длина связи, гибридизация, полярность связи, дипольный момент; система, внутренняя энергия, тепловой эффект, стандартная энтальпия образования вещества, энтропия, энергия Гиббса; фаза, скорость химической реакции, константы скорости и равновесия химической реакции, энергия активации;

– характеристики: простое и сложное вещество, гидроксид, кислота, соль, амфотерность; строение атома водорода по Бору, уравнение де Бройля, квантовые числа, принцип Паули, правило Хунда, свойства атомов элементов в периодической системе; типы химической связи и механизм их образования, межмолекулярные взаимодействия, типы кристаллических решеток; следствие из закона Гесса, уравнение Больцмана, уравнение Гиббса; закон действия масс, правило Вант-Гоффа, теорию промежуточного комплекса при гомогенном катализе, химическое равновесие, принцип Ле Шателье;

– свойства: атома элемента по его электронной конфигурации; положения атома элемента в Периодической системе по набору квантовых чисел; атомов образовывать определенный тип химической связи и претерпевать определенный тип гибридизации; вещества в зависимости от типа химической связи; реализации химического процесса и влияние на скорость химической реакции различных параметров системы;

уметь:

– классифицировать неорганические вещества; составлять уравнения получения солей и называть их; писать электронные формулы и схемы атомов элементов в нормальном и возбужденном состояниях; определять тип связи в молекуле и кристалле;

– осуществлять сравнительный анализ свойств атомов элементов, типов химической связи; определять энергетические эффекты химических процессов; производить расчет изменения энтропии и энергии Гиббса химического процесса; осуществлять сравнительный анализ термостабильности веществ; строить график зависимости скорости реакции от различных факторов; решать задачи с использованием закона действия масс, правила Вант-Гоффа; применять принцип Ле Шателье;

– проводить лабораторный эксперимент и обрабатывать его результаты; составлять конспект; работать в малой группе;

– формировать базовые умения и компетенции.

Научно-теоретическое содержание модуля 1

Словарь основных понятий

Новые понятия

Внутренняя энергия U вещества (или системы) – кинетическая и потенциальная энергия всех частиц, составляющих вещество (или систему), за вычетом потенциальной и кинетической энергии системы как целого.

Компонент – вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее.

Константа скорости – коэффициент пропорциональности, численно равный скорости реакции при концентрации каждого из реагирующих веществ, равной 1 моль/л.

Энергия Гиббса – термодинамическая функция, служащая критерием самопроизвольного протекания химической реакции при изобарно-изотермических процессах и характеризующая часть энергетического эффекта химической реакции, которую можно превратить в работу против внешних сил.

Система – совокупность веществ, находящихся во взаимодействии, мысленно или реально выделенная из окружающей среды.

Скорость химической реакции – изменение молярной концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Единицами измерения скорости могут быть: моль/(л·с), моль/(л·мин), моль/(л·ч).

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta_f H^0_B$) – тепловой эффект образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, устойчивых при $T = 298$ К и давлении 101,325 кПа (стандартные условия).

Тепловой эффект – изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения.

Фаза – часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы резко изменяются.

Энергия активации (E_a) – минимальный избыток энергии (по сравнению со средней энергией), которым должна обладать молекула, чтобы преодолеть энергетический барьер (сил взаимного отталкивания) и стать активной.

Энергия ионизации – энергия, необходимая для удаления электрона из атома, иона, радикала или молекулы в газовой фазе при $T = 0$ К без передачи освобожденному электрону кинетической энергии.

Энергия сродства к электрону – энергия, поглощаемая или выделяемая при присоединении электрона к атому, иону, радикалу или молекуле в газовой фазе при $T = 0$ К без передачи частице кинетической энергии.

Энтропия – термодинамическая функция, служащая мерой неупорядоченности состояния системы.

Понятия для повторения

Атом – наименьшая частица химического элемента, обладающая всеми его химическими свойствами.

Изотопы – атомы, содержащие в ядре одинаковое число протонов, но разное число нейтронов.

Концентрация – отношение количества или массы вещества, содержащегося в системе, к объему или массе этой системы.

Работа (A) – количественная мера направленного движения частиц, являющаяся мерой энергии, передаваемой от одной системы к другой за счет перемещения вещества от одной системы к другой под действием тех или иных сил, например, гравитационных.

Теплота (Q) – количественная мера хаотического движения частиц данной системы или тела.

Элементарные частицы – частицы, которым на современном уровне знаний нельзя приписать определенную внутреннюю структуру.

Основной теоретический материал

Материя и движение. Химическая форма движения материи. Химия как раздел естествознания. Значение химии в изучении природы, в развитии техники и промышленности. Предмет химии и связь ее с другими дисциплинами.

Химия в Республике Беларусь: отрасль промышленности, основа научно-технического прогресса. Химическая отрасль – одна из важнейших отраслей промышленности. Нефтехимические производства. Получение полимеров и материалов на их основе. Неорганические производства кислот, щелочей, солей, удобрений и других соединений.

Роль химических соединений и материалов в повышении производительности труда, снижении энергетических затрат на производство продукции, освоении новых технологий и техники. Успешное влияние химии на развитие машиностроительной технологии, электронной промышленности, космической техники и реактивной авиации, атомной энергетики, сельскохозяйственного производства и других отраслей народного хозяйства.

Задачи, стоящие перед химической наукой и промышленностью:

- синтез и практическое применение высокотемпературных сверхпроводников, которые позволят изменить способы хранения и передачи энергии;
- получение новых материалов на основе металлов, полимеров, керамики, композитов;
- создание экологически чистого двигателя;
- создание новых химических технологий на основе каталитических процессов для обеспечения новыми видами жидкого и газообразного топлива, получаемого при переработке угля, сланцев, торфа, древесины.

Атомно-молекулярное учение

Основные понятия и законы химии. Атомно-молекулярное учение. Химические элементы. Атомная масса. Элементы и простые вещества. Классификация и современная номенклатура неорганических соединений.

Строение вещества

Строение атома и систематика химических элементов. Периодический закон и система химических элементов Д. И. Менделеева. Составные части атома – ядро и электроны, их заряд и масса. Изотопы. Квантовый характер излучения и поглощения энергии. Теория строения атома водорода по Бору. Корпускулярно-волновая природа электрона. Уравнение де Бройля. Квантово-механическая модель атома. Понятие о волновой функции. Квантовые числа, их физический смысл.

Размещение электронов в атоме. Принцип Паули. Правило Хунда. Максимальное число электронов на уровнях и подуровнях. Последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в многоэлектронных атомах. Правила Клечковского. Способы записи электронных конфигураций атомов и ионов: электронные формулы и схемы.

Современная формулировка Периодического закона. Структура периодической системы элементов. Периоды, группы и подгруппы. Изменение свойств элементов в периодической системе.

Периодическая система элементов и ее связь со строением атома. Особенности электронного строения атомов в главных и побочных подгруппах. Элементы *s*-, *p*-, *d*- и *f*-семейства.

Радиусы атомов (орбитальные и эффективные) и их изменение по периодической системе.

Энергия ионизации, энергия сродства к электрону, электроотрицательность и их изменение по периодической системе.

Естественные границы периодической системы элементов. Значение Периодического закона и системы химических элементов Д. И. Менделеева.

Химическая связь и строение молекул. Комплексные соединения. Типы химической связи. Ковалентная связь. Метод валентных связей (ВС). Механизмы образования ковалентной связи (спин-валентный, донорно-акцепторный). Характеристики химической связи – энергия (прочность), длина. Свойства ковалентной связи: насыщенность и направленность. Валентность элементов с позиции метода валентных связей. Понятие о валентных углах.

Гибридизация (*sp*-, *sp*²- и *sp*³-) атомных орбиталей и форма молекул. Сигма- и пи-связи, их особенности.

Полярность связи и степень окисления. Ионность связи. Эффективный заряд атомов в молекуле. Дипольный момент. Полярные и неполярные молекулы.

Ионная связь. Механизм ее образования. Ненасыщаемость и направленность ионной связи. Электростатическое взаимодействие ионов. Единство природы ковалентной и ионной связей.

Металлическая связь и свойства металлов, обусловленные ею. Понятие о проводниках, полупроводниках и диэлектриках.

Понятие о комплексообразовании. Состав комплексных соединений. Вид химической связи в комплексных соединениях. Комплексообразователи, лиганды. Заряд центрального иона и координационное число. Комплексные анионы, катионы, нейтральные комплексы. Номенклатура комплексных соединений. Устойчивость комплексных соединений в растворах. Первичная диссоциация. Вторичная диссоциация.

Межмолекулярные взаимодействия. Агрегатные состояния вещества. Межмолекулярные взаимодействия (ММВ): универсальные и специфические. Типы универсальных взаимодействий (силы Ван-дер-Ваальса): ориентационные, индукционные и дисперсионные.

Специфические межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь. Межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь. Влияние водородной связи на свойства веществ.

Агрегатное состояние вещества как проявление взаимодействия между частицами вещества. Газообразное состояние. Конденсированное состояние вещества: жидкое и твердое состояние. Аморфное и кристаллическое состояния вещества. Элементарная кристаллическая ячейка. Представление об элементах симметрии и классификации кристаллических форм. Полиморфизм и изоморфизм. Типы кристаллических решеток: молекулярные, атомные, ионные и металлические. Смешанная решетка графита.

Основные закономерности протекания химических процессов

Энергетика химических процессов. Системы: открытая, закрытая, изолированная. Параметры и функции состояния системы.

Закон сохранения и превращения энергии. Основные понятия химической термодинамики. Внутренняя энергия. Тепловой эффект

реакции при постоянном давлении. Энтальпия. Экзо- и эндотермические реакции. Закон Гесса. Стандартная энтальпия образования химического соединения. Теплота сгорания, удельная теплота сгорания. Энергетические эффекты при фазовых переходах. Следствие из закона Гесса. Термохимия и термохимические уравнения.

Энтропия – функция состояния системы. Уравнение Больцмана. Абсолютная энтропия вещества. Расчет изменения энтропии в процессе химической реакции. Изменение энтропии при фазовых переходах.

Свободная энергия Гиббса. Изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции. Использование изменения стандартной энергии Гиббса химической реакции для приближенной оценки термодинамической возможности ее протекания.

Химическая кинетика в гомо- и гетерогенных химических системах. Гомогенные и гетерогенные реакции. Фаза. Понятие о скорости химической реакции. Закон действия масс. Скорость реакции в гомогенных и гетерогенных системах. Константа скорости реакции.

Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Энергия активации. Активные молекулы. Активированный комплекс.

Скорость реакции в гетерогенных системах.

Катализ: гомогенный и гетерогенный. Положительный и отрицательный катализ. Сущность катализа. Ингибиторы. Селективность катализаторов.

Биокатализ. Ферменты. Понятие о цепных реакциях.

Химическое равновесие в гомо- и гетерогенных химических системах. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие, константа химического равновесия и способы ее выражения в гомогенных и гетерогенных системах. Равновесные концентрации. Факторы, влияющие на величину константы равновесия. Константа равновесия и энергия Гиббса.

Принцип Ле Шателье. Влияние температуры, давления и концентрации реагентов на смещение химического равновесия в гомо- и гетерогенных системах.

Фазовая диаграмма воды. Правило фаз.

Вопросы к управляемой самостоятельной работе студентов:

1. Изменение энтальпии, энтропии, свободной энергии Гиббса.
2. Закон действия масс.
3. Принцип Ле Шателье.

Требования, предъявляемые к выполнению лабораторной работы

Успешное усвоение материала, предусмотренного рабочей программой, возможно только в результате систематической работы студента над каждой темой: изучение теоретического материала, его применение при решении задач и выполнении лабораторных работ.

К лабораторной работе студент должен:

- 1) изучить программный теоретический материал по данной теме, пользуясь учебником, конспектом лекций, методическими пособиями или указаниями;
- 2) уметь решать типовые задачи по данной теме;
- 3) выполнить задание предлабораторного контроля и получить допуск к выполнению лабораторной работы.

После этого студент может приступить к выполнению лабораторной работы. В тетради для лабораторных работ необходимо оформить соответствующий отчет по лабораторной работе.

Отчет по лабораторной работе должен включать:

- 1) название лабораторной работы и дату выполнения;
- 2) цель работы;
- 3) теоретическую часть (краткие ответы на контрольные вопросы к лабораторной работе);
- 3) экспериментальную часть (наименование опыта; краткое описание хода опыта и наблюдений с обязательными ответами на вопросы, имеющиеся в тексте лабораторной работы);
- 4) рисунок прибора или схему;
- 5) уравнения реакций;
- 6) числовые данные;
- 7) выводы.

После окончания лабораторной работы студент приводит в порядок рабочее место. По каждой выполненной работе студент сдает зачет. При этом он предъявляет преподавателю свою тетрадь с полностью оформленным отчетом по лабораторной работе. При сдаче зачета студент должен хорошо разбираться в теоретических вопросах, относящихся к выполняемой работе, ясно излагать условия опыта, описывать наблюдавшиеся явления, уметь составлять молекулярные, ионные уравнения протекавших реакций, делать соответствующие выводы.

Правила работы в химической лаборатории:

1. Работайте аккуратно, без лишней торопливости; соблюдайте в лаборатории тишину.
2. Работайте всегда на одном и том же месте (желательно, в халате).
3. Не загромождайте рабочее место портфелями, свертками, сумками и т. п. Для них в лаборатории отведены специальные столы.
4. Прежде, чем приступить к работе по данной теме, тщательно изучите ее описание. Необходимые приборы и реактивы находятся на рабочем столе.
5. Внимательно наблюдайте за ходом опыта, отмечая и записывая каждую его особенность (выпадение и растворение осадков, изменение окраски, температуры и т. д.).
6. Расходуите для осуществления химических реакций то количество реактивов, которое рекомендовано в указаниях по выполнению опыта, а если нет специальных указаний – минимальное.
7. Не уносите приборы, аппараты, реактивы общего пользования на свое рабочее место. Закрывайте склянки с реактивами соответствующими пробками, не путайте их во избежание загрязнения реактивов.
8. Работы с вредными веществами проводите только в вытяжном шкафу. Концентрированные кислоты и щелочи наливайте осторожно в вытяжном шкафу; не уносите их на свои рабочие столы.
9. Если случайно прольете кислоту или щелочь, то быстро смойте их водой, а потом обратитесь к дежурному лаборанту и по его указанию приведите в надлежащий порядок свое рабочее место.
10. Не выливайте в раковину отработанные концентрированные кислоты и щелочи, а используйте для этого специально отведенную посуду, установленную в вытяжном шкафу. Отработанные металлы складировать в специальную емкость. Бумагу и остатки твердых веществ бросайте в урну.
11. При работе постоянно следите за тем, чтобы реактивы (особенно кислоты, щелочи) не попадали на лицо, руки, одежду.
12. В случае ожога (пламенем горелки или горячим предметом) обожженное место смочить раствором перманганата калия. Можно приложить ватный тампон, смоченный жидкостью от ожога.
13. При разбавлении щелочей, кислот и т. п. веществ, а также при мытье посуды с веществами, разъедающими кожу рук, обязательно надевайте резиновые перчатки.
14. В конце работы уберите рабочее место, выключите воду, электроприборы.

Запрещается:

1. Работать с включенными токоприемниками одному.
 2. Вдыхать (нюхать) выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду. Если нужно понюхать газ, то следует сделать это осторожно, слегка направляя рукой поток воздуха к себе.
 3. Принимать пищу в химической лаборатории.
 4. Работать в химической лаборатории в неаккуратно застегнутой одежде, с неподбранными волосами.
 5. Нагревать на открытом огне горючие жидкости.
 6. При нагревании реактивов или жидкостей наклоняться над сосудом во избежание попадания брызг на лицо, одежду, обувь.
 7. При нагревании жидкостей в колбе держать ее отверстием к себе или в сторону соседа.
 8. Сливать горячие растворы в толстостенную посуду.
- После прохождения инструктажа по технике безопасности каждый студент расписывается в специальном журнале по технике безопасности, который хранится на кафедре.

Меры оказания первой помощи пострадавшим при несчастных случаях

Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка, содержащая необходимые медикаменты и кровоостанавливающие средства.

Порезы. Наиболее распространенным видом травм являются порезы. При ранении стеклом необходимо убедиться, что в ране нет остатков стекла (если они есть, то аккуратно извлечь их из раны), удалить кровь с места пореза тампоном, смоченным в растворе перманганата калия или спирте, смазать кожу вокруг раны йодом, перевязать.

Ожоги кислотами (серная, азотная, и др.). Промыть ожог большим количеством воды, затем 5%-м раствором гидрокарбоната натрия (питьевая сода).

Ожоги щелочами. Промыть водой, затем 2%-м раствором уксусной или борной кислоты, смазать вазелином или 5%-м раствором перманганата калия, закрыть рану перевязочным материалом.

Ожоги глаз. При ожогах глаз кислотами хорошо промыть чистой водой или 2%-м раствором питьевой соды, при ожогах глаз щелочами промыть их водой, затем 1%-м раствором борной кислоты.

Ожоги фенолом (карболовой кислотой). Промыть место ожога спиртом.

Отравления. При отравлении кислотами прополоскать рот большим количеством воды или 5%-м раствором гидрокарбоната натрия. Пить молоко, суспензию оксида магния. При отравлении щелочами прополоскать рот большим количеством воды, затем 1%-м раствором уксусной или лимонной кислоты. При отравлении аммиаком необходимо выпить большое количество воды с добавлением уксуса или лимонного сока. Выпить яичный белок, молоко, растительное масло. Вывести пострадавшего на свежий воздух и предоставить ему покой. При отравлении фенолом (карболовой кислотой) необходимо вызвать рвоту. Выпить большое количество воды. Выпивать суспензию оксида магния в воде через каждые 5 минут. Можно выпить разбавленный раствор перманганата калия. При отравлении оксидом углерода (II) (угарным газом) необходимо перенести пострадавшего на свежий воздух. При отравлении оксидами азота, парами азотной кислоты необходимо принять внутрь 2 г норсульфазола. Вдыхать кислород. Во всех случаях отравления необходимо вызвать врача!

Поражение электрическим током. Необходимо выключить электрический ток или устранить контакт с источником тока при помощи резиновых перчаток или сухой деревянной палки. Пострадавшему сделать искусственное дыхание, давать для вдыхания кислород. Укрыть пострадавшего одеялами, обложить грелками.

Тема 1.1. Атомно-молекулярное учение

План:

1. Основные законы химии.
2. Атомно-молекулярное учение.
3. Классификация и номенклатура неорганических соединений.

Научно-теоретический материал

Все вещества состоят из атомов. При взаимодействии атомов образуются молекулы. Состав и строение молекул определяют состояние вещества при выбранных условиях и его свойства. При химических явлениях молекулы разрушаются, но атомы сохраняются.

Атомы или группы атомов могут иметь электрический заряд (образование ионов): частицы, имеющие избыточный положительный заряд, называются катионами, а отрицательный – анионами.

Основные законы химии

Закон сохранения массы веществ:

«Масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции».

Благодаря закону, который в 1748 г. обосновал М. В. Ломоносов, явившись предшественником А. Л. Лавуазье, химия перешла от науки качественной к количественной. На основании закона сохранения массы веществ составляют уравнения химических реакций, в ходе которых происходит перегруппировка атомов (с сохранением их числа и массы), и осуществляют практические расчеты.

Закон сохранения энергии:

«При любых химических реакциях, имеющих место в изолированной системе, энергия этой системы остается постоянной, а возможны лишь переходы из одного вида энергии в другой».

Практически это означает, что, если в ходе реакции энергия выделяется или поглощается, то запас энергии в продуктах реакции, по сравнению с запасом ее в исходных веществах, будет меньше или больше соответственно. Запас энергии вещества в химии принято называть теплосодержанием, а выделяющуюся или поглощающуюся энергию – теплом. Существует наука, изучающая вместе с другими явлениями тепловые эффекты химических реакций, называемая химической термодинамикой. В промышленности на основе данного закона рассчитываются тепловые балансы.

Закон постоянства состава:

«Любое химически чистое соединение имеет один и тот же качественный и количественный состав независимо от способа его получения».

Это значит, что соотношения между массами элементов, входящих в состав соединения, постоянны (Ж. Пруст). Закон всегда выполняется для газообразных и жидких веществ. Для вещества, находящегося в твердом состоянии, закон не справедлив. Это связано с тем, что в кристаллической структуре любого твердого вещества всегда имеются дефекты (за счет наличия, в частности, примесных атомов других элементов) и другие отклонения от идеальной структуры.

Закон кратных отношений:

«Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа».

Закон кратных отношений (Дж. Дальтон), как и закон постоянства состава, не является всеобщим, то есть он также не справедлив для веществ в твердом состоянии.

Закон объемных отношений:

«При одинаковых условиях объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа» (Ж. Гей-Люссак).

Закон Авогадро:

«В равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и при одинаковом давлении, содержится одно и то же число молекул» (А. Авогадро).

Атомные и молекулярные массы

В химии используются не абсолютные значения масс атомов и молекул, а относительные. За атомную единицу массы (а.е.м.) принята $1/12$ часть массы атома изотопа углерода-12 ($^{12}_6\text{C}$). Масса атома углерода $m_a(\text{C})$ равна 12 а.е.м., или $2,0 \cdot 10^{-26}$ кг, а масса 1 а.е.м. равна:

$$1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m_a(\text{C}) = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Относительной атомной массой элемента (атомная масса) называют отношение массы атома к $1/12$ части массы атома углерода (A_r) и вычисляют по формуле: $A_r = m_a/1$ а.е.м. Относительная атомная масса – величина безразмерная. Значения относительных атомных масс элементов приведены в периодической системе элементов.

Относительной молекулярной массой (молекулярная масса) вещества называют отношение средней массы вещества определенного формульного состава, включающего атомы отдельных элементов в их природном изотопном составе, к $1/12$ части массы атома изотопа углерода-12 ($^{12}_6\text{C}$). Относительная молекулярная масса (M_r) – величина безразмерная.

Количество вещества

Количество вещества (n) – это физико-химическая величина, указывающая на число структурных единиц – атомов, молекул, ионов –

в веществе. Единицей количества вещества является моль. Моль – это количество вещества, которое содержит столько же структурных единиц, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода-12 ($^{12}_6\text{C}$). Один моль вещества содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ структурных единиц. Это число называется постоянной Авогадро, обозначается N_A и равно $6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

Применяя понятие «моль», необходимо в каждом конкретном случае точно указывать, какие именно структурные единицы имеются в виду: моль атомов, моль молекул, моль ионов и т. п.

Молярная масса вещества и молярный объем газа

Молярная масса вещества (M_B) представляет собой отношение массы вещества к его количеству:

$$M_B = m_B / n_B.$$

Молярную массу выражают в г/моль. Молярная масса вещества, выраженная в граммах на моль, имеет то же численное значение, что и его относительная молекулярная (атомная) масса.

Отношение объема, занимаемого газом, к его количеству называется молярным объемом газа (V_m):

$$V_m = V / n.$$

При нормальных условиях молярный объем любого газа равен $22,4$ дм 3 /моль (л/моль).

Парциальное давление газа

При обычных условиях различные газы смешиваются друг с другом в любых соотношениях. При этом каждый газ, входящий в состав смеси, характеризуется своим парциальным давлением. Оно представляет собой то давление (p), которое производило бы имеющееся в смеси количество данного газа, если бы оно одно занимало при той же температуре весь объем, занимаемый смесью.

Установленный Дальтоном закон парциальных давлений гласит:

«Давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь».

Пусть над водой собрано 570 см 3 газа при температуре 20 °С и давлении $104,1$ кПа. Это давление складывается из двух величин: парциального давления самого газа и давления насыщенного

водяного пара. Последнее при определенной температуре имеет конкретное значение, в частности при 20 °С оно равно 2,34 кПа. Следовательно, парциальное давление газа в данном случае равно 104,1 кПа – 2,34 кПа = 101,76 кПа.

Приводя измеренный объем газа к нормальным условиям, следует подставить в уравнение не общее давление газовой смеси, а парциальное давление газа:

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{101,76 \cdot 570 \cdot 273}{101,325 \cdot (273 + 20)} = 533 \text{ см}^3.$$

Все рассмотренные газовые законы – приближенные.

Эквивалент

Эквивалентом называют условные частицы вещества, в целом число раз меньше, чем соответствующие им формульные единицы. В формульной единице вещества может содержаться 1, 2, 3, ..., n , в общем случае – Z_B эквивалентов вещества. Число Z_B называют эквивалентным числом, или числом эквивалентности, $Z_B \geq 1$. Эквивалентное число зависит от природы реагирующих веществ, типа и степени осуществления реакции. В обменных реакциях эквивалентное число вещества определяют по стехиометрии реакции. В окислительно-восстановительных реакциях значения эквивалентного числа окислителя и восстановителя определяют по числу электронов, которые принимает 1 формульная единица окислителя или отдает 1 формульная единица восстановителя.

В практических расчетах наиболее часто пользуются молярной массой эквивалентов. *Молярной массой эквивалента вещества называется отношение массы вещества к его количеству эквивалентов вещества*, то есть:

$$M_{\text{эк}}(\text{B}) = m_{\text{B}}/n_{\text{эк}}(\text{B}).$$

Так как $n_{\text{эк}}(\text{B}) = Z_B n_{\text{B}}$, то $M_{\text{эк}}(\text{B}) = M_{\text{B}}/Z_B$.

В случае газообразных веществ удобно пользоваться понятием *объема эквивалента*, то есть молярный объем газа, деленный на число эквивалентности:

$$V_{\text{эк}}(\text{B}) = V_m/Z_B.$$

Эквивалентом сложного вещества является такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом любого

другого вещества (в соответствии с законом эквивалентов): «*Вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам*» (В. Рихтер):

$$m_A / m_B = n_{\text{эк}}(\text{A}) / n_{\text{эк}}(\text{B}).$$

В некоторых случаях удобнее пользоваться другой формулировкой закона эквивалентности. «*Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их молярным массам эквивалентов (объемам эквивалентов)*»:

$$m_A / m_B = M_{\text{эк}}(\text{A}) / M_{\text{эк}}(\text{B})$$

или

$$V_A / V_B = V_{\text{эк}}(\text{A}) / V_{\text{эк}}(\text{B}).$$

Если одно из двух веществ находится в газообразном состоянии (например, вещество В), то

$$\frac{m_A}{V_B} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{A})}{V_{\text{эк}}(\text{B})},$$

где $V_{\text{эк}}(\text{B})$ – молярный объем эквивалента вещества (В);
 V_B – объем газа (В) при нормальных условиях.

Следует отметить, что $M_{\text{эк}}(\text{H}) = 1$ г/моль, а $V_{\text{эк}}(\text{H}) = 11,2$ л/моль;
 $M_{\text{эк}}(\text{O}) = 8$ г/моль, а $V_{\text{эк}}(\text{O}) = 5,6$ л/моль.

Важнейшие классы и номенклатура неорганических соединений

Все вещества делятся на простые и сложные. Простые вещества состоят из атомов одного химического элемента, в состав сложных входят атомы различных (двух или более) химических элементов.

Простые вещества разделяются на металлы и неметаллы.

Сложные неорганические вещества разделяются на следующие классы.

Оксиды – сложные вещества, в состав которых входят атомы кислорода и другого элемента – металла или неметалла. Таким образом, оксиды являются бинарными соединениями. По функциональным признакам оксиды подразделяются на солеобразующие

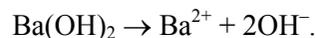
и несолеобразующие (безразличные). Солеобразующие оксиды – оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с кислотами или основаниями, подразделяются на основные, кислотные и амфотерные.

Основными называются оксиды, имеющие в составе металл и взаимодействующие с кислотами (или с кислотными оксидами) с образованием солей. Основному оксиду соответствует основание (гидроксид). Кислотными называются оксиды, имеющие в составе неметалл или металл, проявляющий высокую степень окисления, и взаимодействующие с основаниями (или с основными оксидами) с образованием солей. Кислотным оксидам соответствуют кислоты. Амфотерными называются оксиды, образующие соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. К таким оксидам относятся, например, Al_2O_3 , ZnO , PbO_2 , Cr_2O_3 .

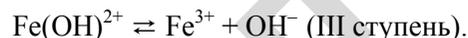
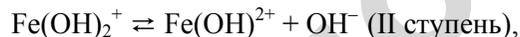
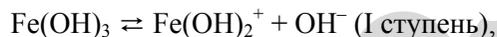
Несолеобразующие оксиды не способны взаимодействовать с кислотами или основаниями, и, следовательно, не образуют солей. К ним относятся, например, N_2O , NO , CO .

Гидроксиды (основания) – вещества, содержащие атом металла и гидроксогруппы (OH^-). Исключением является гидроксид аммония NH_4OH , который не содержит атома металла. Гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов (кроме бериллия и магния) называют щелочами (сильные гидроксиды), например, $NaOH$ – гидроксид натрия, $Ba(OH)_2$ – гидроксид бария.

В водных растворах они диссоциируют на ионы металла и гидроксогруппы, например:



В зависимости от числа гидроксильных групп гидроксиды бывают одно-, двух-, трех- и четырехкислотные: KOH , $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Sn(OH)_4$. Гидроксиды многовалентных металлов (слабые основания) в водных растворах диссоциируют обратимо и ступенчато:



Кислоты – вещества, в состав которых входят атомы водорода, способные замещаться на металл, и кислотный остаток.

Кислоты различаются:

1) по степени диссоциации: сильные – HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$ и слабые – H_2CO_3 , HCN , CH_3COOH ;

2) по составу: бескислородные – HCl , H_2S и кислородсодержащие – H_2SO_4 , HNO_2 ;

3) по числу ионов водорода, способных замещаться на ион металла: одноосновные – HBr , HNO_3 и многоосновные – H_2SO_4 , H_3PO_4 .

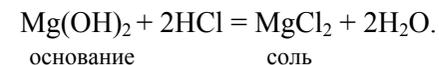
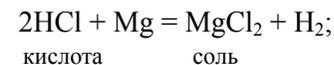
Сильные кислоты диссоциируют на ионы водорода и кислотные остатки:



Слабые кислоты диссоциируют обратимо и ступенчато:

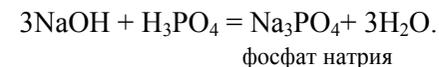
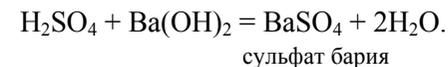


Соли – это продукты замещения ионов водорода в кислоте на ионы металла или продукты замещения ионов гидроксила в основании на анионы кислотного остатка. Например:

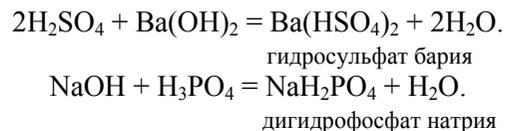


Различают средние, кислые, основные, двойные, смешанные и комплексные соли.

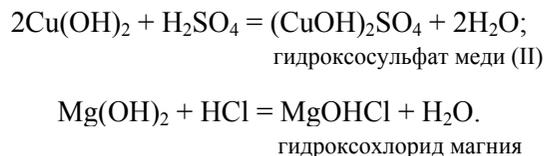
Средняя соль – продукт полного замещения ионов водорода в молекуле кислоты на ионы металла или гидроксогрупп основания на кислотный остаток. Например, $BaSO_4$, Na_3PO_4 :



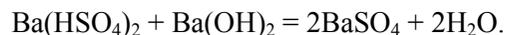
Кислая соль – продукт неполного замещения ионов водорода многоосновной кислоты на ионы металла. Например, $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$, NaH_2PO_4 :



Основная соль – продукт неполного замещения ионов гидроксида в многокислотном основании на анионы кислотного остатка. Например, $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, MgOHCl .



Чтобы перевести кислую соль в среднюю, на нее необходимо подействовать соответствующим гидроксидом:



Для перевода основной соли в среднюю необходимо подействовать на нее соответствующей кислотой:



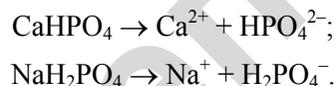
Двойные соли – продукт замещения ионов водорода в кислоте ионами различных металлов. Например, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$.

Смешанные соли – соли одного и того же катиона и различных анионов. Например, $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$.

Комплексные соли – это соли, в состав которых входят комплексные ионы. Например, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

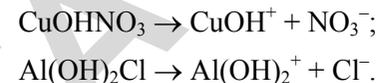
Образование названий кислых солей: к названию средней соли прибавляется приставка «гидро-»: CaHPO_4 – гидроортофосфат кальция; NaH_2PO_4 – дигидроортофосфат натрия.

Кислые соли диссоциируют:



Образование названий основных солей: к названию средней соли прибавляется приставка «гидроксо-»: CuOHNO_3 – гидроксонитрат меди (II); $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигидроксохлорид алюминия.

Диссоциация основных солей:



Международная номенклатура некоторых наиболее распространенных кислот и соответствующих им средних солей приведена в табл. 1.

Таблица 1

Международная номенклатура кислот и солей

| Формула кислоты | Название | |
|-----------------------------------|------------------------------|---------------------|
| | кислоты | соли |
| HNO_2 | азотистая | нитриты |
| HNO_3 | азотная | нитраты |
| H_3BO_3 | борная (ортоборная) | бораты (ортобораты) |
| HBr | бромоводородная | бромиды |
| HI | иодоводородная | иодиды |
| H_2SiO_3 | кремниевая | силикаты |
| HMnO_4 | марганцовая | перманганаты |
| H_3AsO_4 | мышьяковая | арсенаты |
| H_3PO_4 | (орто)фосфорная | (орто)фосфаты |
| $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | дихромовая | дихроматы |
| H_2CrO_4 | хромовая | хроматы |
| H_2SO_3 | сернистая | сульфиты |
| H_2SO_4 | серная | сульфаты |
| H_2S | сероводородная | сульфиды |
| HCl | хлороводородная (соляная) | хлориды |
| HF | фтороводородная (плавиковая) | фториды |
| H_2CO_3 | угольная | карбонаты |
| HClO_4 | хлорная | перхлораты |
| HClO_3 | хлорноватая | хлораты |
| HClO_2 | хлористая | хлориты |
| HClO | хлорноватистая | гипохлориты |
| HCN | циановодородная (синильная) | цианиды |
| HCNS | родановодородная | роданиды |

Учебно-методический материал к лабораторной работе «Химические реакции в растворах электролитов»

Цель работы:

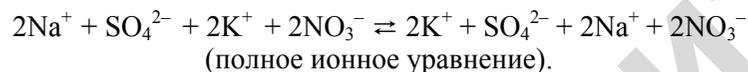
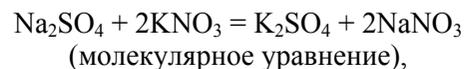
1. Углубить и обобщить школьные знания по классификации и номенклатуре основных классов неорганических соединений.
2. Закрепить навык составления ионных уравнений в растворах электролитов.
3. Приобрести навык самостоятельной экспериментальной работы в малых группах.

Теоретическая часть

Электролиты – вещества, диссоциирующие в растворах и расплавах на ионы и проводящие электрический ток. Потенциальными электролитами являются вещества с ионной и ковалентной связями.

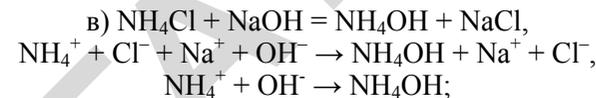
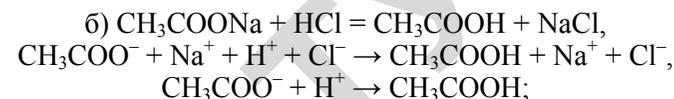
Электролитическая диссоциация – процесс распада электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя.

В растворах электролитов реакции протекают между ионами. Если исходные вещества и продукты реакции – сильные электролиты, то между ними устанавливается ионное равновесие, не приводящее к образованию какого-либо нового вещества. Например:

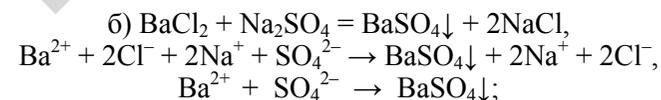
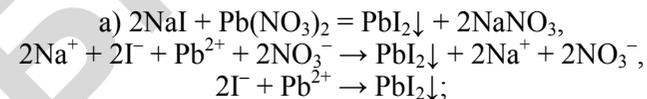


Равновесие реакции сдвигается вправо и реакция становится необратимой (идет до конца), если в результате реакции образуются:

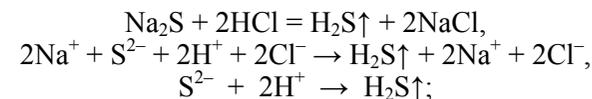
- 1) слабые электролиты:



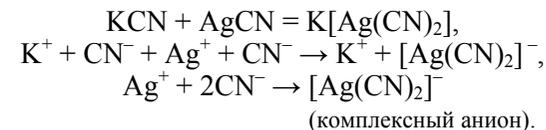
- 2) труднорастворимые вещества (осадки):



- 3) газообразное вещество:



- 4) комплексное соединение:



Контрольные вопросы:

1. Какой процесс называется электролитической диссоциацией?
2. Как диссоциируют слабые многокислотные гидроксиды и слабые многоосновные кислоты?
3. В каких случаях реакции в растворах электролитов протекают до конца?
4. Какие вещества в ионно-молекулярных уравнениях записываются в виде молекул?

5. Какие ионы участвуют в реакциях между растворами электролитов?

6. Записать формулы солей: ортофосфат цинка, дигидрофосфат магния, гидроксофосфат кальция, гидросульфат бария, гидроксокарбонат меди (II), гидроксохлорид алюминия.

7. Составить уравнения реакций между $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и H_3PO_4 , приводящих к образованию всех возможных солей (средняя, кислые, основные), и назвать их.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение малорастворимых гидроксидов

Выполнение опыта: в одну пробирку налить 20 капель 0,5 н. раствора хлорида железа (III) или сульфата железа (III); в другую пробирку – 20 капель 0,5 н. сульфата меди (II); в третью пробирку – 20 капель 0,5 н. раствора хлорида аммония. В каждую пробирку по каплям прибавить 2 н. раствор гидроксида натрия или гидроксида калия до появления осадков.

Наблюдения и выводы:

1. Отметить цвет образовавшихся осадков.
2. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.
3. Взаимодействие каких ионов происходит в каждом случае?

Опыт 2. Получение малорастворимых кислот

Выполнение опыта: в пробирку налить 20 капель раствора силиката натрия (силикатный клей) с массовой долей 10 %, добавить несколько капель 1 н. раствора соляной кислоты до образования осадка.

Наблюдения и выводы:

1. Какая малорастворимая кислота образовалась?
2. Написать молекулярное и ионно-молекулярные уравнения данного процесса.
3. Какие ионы участвовали в образовании данной кислоты?

Опыт 3. Образование слабых кислот

Выполнение опыта: в две пробирки налить 20 капель 0,5 н. раствора карбоната натрия, в третью пробирку внести 20 капель 0,5 н. раствора сульфида натрия. В первую пробирку добавить несколько капель 1 н. раствора соляной кислоты до появления пузырьков газа.

Во вторую пробирку – столько же капель 1 н. раствора уксусной кислоты. В третью пробирку – по каплям 1 н. раствор соляной кислоты до появления газа с неприятным запахом.

Наблюдения и выводы:

1. Что образовалось в каждой из пробирок?
2. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения данных химических реакций.
3. Какие ионы образовали полученные вещества?

Опыт 4. Получение малорастворимых солей

Выполнение опыта: в две пробирки налить по 20 капель 0,1 н. раствора нитрата свинца (II); в одну добавить несколько капель 2 н. раствора серной кислоты, во вторую – несколько капель 0,5 н. раствора иодида калия до образования осадков. В третью пробирку налить 20 капель 0,1 н. раствора хлорида железа (II) или сульфата железа (II), добавить несколько капель 0,5 н. раствора сульфида натрия до образования осадка.

Наблюдения и выводы:

1. Отметить цвет образовавшихся осадков.
2. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.
3. Какие ионы участвовали в их образовании?

Опыт 5. Амфотерные гидроксиды и их свойства

Выполнение опыта: в четыре пробирки налить по 20 капель следующих 0,5 н. растворов: сульфат цинка, сульфат аммония, сульфат меди (II) и сульфат марганца (II). В каждую пробирку добавлять по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия или гидроксида калия до образования осадков. Каждый из полученных осадков взболтать и разделить на 2 части. На одну часть подействовать 1 н. раствором соляной кислоты, на другую – 2 н. раствором гидроксида натрия или калия (по каплям).

Наблюдения и выводы:

1. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций образования гидроксидов.
2. Процессы растворения гидроксидов в кислоте и в щелочи выразить молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями реакций.
3. Записать выводы в табл. 2.

Таблица 2

Свойства гидроксидов

| Соль (формула) | Полученный гидроксид (формула) | Растворимость гидроксида | | Характер гидроксида (основной, кислотный, амфотерный) |
|-------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------|
| | | в кислоте (да, нет) | в щелочи (да, нет) | |
| | | | | |

Тестовые задания по исходному уровню знаний:

- Химический элемент – это:
 - вид атомов с одинаковой массой;
 - вид атомов с одинаковым зарядом ядра;
 - мельчайшая химически неделимая частица вещества;
 - электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него отрицательно заряженных электронов.
- Для понятия «простое вещество» справедливы утверждения:
 - форма существования химического элемента в природе;
 - входит в состав химических соединений;
 - состоит из атомов одного вида;
 - простых веществ больше, чем химических элементов.
- Для относительной молекулярной массы вещества справедливы утверждения:
 - безразмерная величина;
 - приведена в периодической системе;
 - показывает, во сколько раз масса молекулы вещества больше массы атома изотопа углерода с массовым числом 12;
 - равна сумме относительных атомных масс элементов, составляющих молекулу, с учетом их числа в молекуле.
- Охарактеризуйте свойства оксида кремния (IV):
 - амфотерный; в) не реагирует с водой;
 - кислотный; г) вытесняет при нагревании из кристаллических карбонатов оксид углерода (IV).
- Щелочи могут реагировать:
 - только с сильными кислотами; в) только с кислотными оксидами;
 - как с сильными, так и со слабыми кислотами; г) как с кислотными, так и с амфотерными оксидами.

6. Двухосновными кислотами являются:

- уксусная; в) ортофосфорная;
- серная; г) угольная.

7. Кислые соли не может образовывать кислота:

- сероводородная; в) серная;
- иодоводородная; г) азотистая.

8. Два типа кислых солей образует кислота:

- угольная; в) сероводородная;
- сернистая; г) ортофосфорная.

9. Укажите формулу кислоты:

- CaO; в) Fe(OH)₃;
- H₂SO₄; г) CuOHNO₃.

10. Укажите формулу основания (гидроксида):

- Al(OH)₃; в) Cl₂O₇;
- H₃PO₄; г) Na₂SiO₃.

12. Укажите формулу дигидроортофосфата кальция:

- CaHPO₄; в) Ca(H₂PO₄)₂;
- Ca₃(PO₄)₂; г) Ca₂P₂O₇.

13. Составлены неправильно формулы солей:

- CaHCO₃; в) Ba[Al(OH)₄];
- Ba(HPO₄)₂; г) MgNH₄PO₄.

14. Заряд кислотного остатка равен (-1) в солях:

- сульфид натрия; в) дигидрофосфат натрия;
- гидросульфид кальция; г) гидросульфат калия.

15. Не может образовывать кислую соль оксид, реагируя со щелочами:

- оксид фосфора (V); в) оксид углерода (II);
- оксид серы (IV); г) оксид азота (V).

Задания для самостоятельной работы:

- Какие вещества могут быть получены при взаимодействии:
 - кислоты с солью;
 - кислоты с основанием;
 - соли с солью?
 Привести примеры реакций.

2. Составить уравнения реакций между кислотами и основаниями, приводящих к образованию солей:

- K_2S ; $KHSO_3$; $FeOHSO_4$;
- Na_2CO_3 ; $KHSO_3$; $(ZnOH)_2SO_4$;
- Na_2SO_4 ; K_2HPO_4 ; $AlOHCl_2$;
- $NaNO_3$; $NaHSO_4$; $(ZnOH)_2SO_3$.

Назвать полученные соли.

3. Какие из перечисленных кислот образуют кислые соли:

- HI ; H_2S ; H_2SO_4 ; HNO_3 ?

Привести уравнения этих реакций. Назвать кислые соли.

4. Какие из перечисленных оснований (гидроксидов) образуют основные соли:

- $Ca(OH)_2$; $NaOH$; $Fe(OH)_3$; NH_4OH ?

Привести уравнения этих реакций. Назвать основные соли.

5. Какое взаимодействие приведет к получению средней (нормальной) соли:

- $MgOHCl + NaOH$;
- $MgOHCl + HCl$;
- $(MgOH)_2SO_4 + Mg(OH)_2$;
- $(MgOH)_2SO_4 + H_2SO_4$?

Привести уравнения этих реакций. Назвать полученные соли.

6. Составить уравнения реакций между $Al(OH)_3$ и HCl , приводящих к образованию солей:

- $AlCl_3$; $AlOHCl_2$; $Al(OH)_2Cl$.

Назвать эти соли.

7. Составить уравнения реакций между KOH и H_3PO_4 , приводящих к образованию солей:

- K_2PO_4 ; K_2HPO_4 ; KH_2PO_4 .

Назвать эти соли.

8. Какая соль образуется при взаимодействии 1 моль гидроксида цинка и 2 моль ортофосфорной кислоты:

- ортофосфат цинка;
- дигидрофосфат цинка;
- гидрофосфат цинка;
- гидроортофосфат цинка?

Привести уравнение реакции.

9. Составить уравнения реакций между $Fe(OH)_3$ и H_3PO_4 , приводящих к образованию всех возможных средних, кислых и основных солей. Назвать полученные соли.

Тема 1.2. Строение атома и систематика химических элементов. Периодический закон и система химических элементов Д. И. Менделеева

План:

1. Теория строения атома водорода по Бору:
 - элементарные частицы;
 - изотопы;
 - понятие о химическом элементе;
 - постулаты Бора.
2. Двойственная природа электрона:
 - уравнение де Бройля;
 - понятие о волновой функции;
 - формы электронного облака.
3. Квантово-механическая модель атома:
 - квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное, спиновое и их физический смысл.
4. Размещение электронов в многоэлектронных атомах:
 - принцип минимума энергии;
 - принцип Паули;
 - правило Хунда;
 - максимальное число электронов на уровнях и подуровнях;
 - способы записи электронных конфигураций атомов: электронные формулы и графические схемы.
5. Периодический закон и периодическая система:
 - современная формулировка Периодического закона;
 - структура периодической системы и ее отражение в электронном строении атома;
 - электронные семейства;
 - электроотрицательность;
 - периодическое изменение радиуса, электроотрицательности и свойств атомов в периодах и группах;
 - значение Периодического закона.

Вопросы для самоконтроля:

1. Почему атом является сложным образованием?
2. Какие частицы входят в состав ядра атома?
3. Чем отличаются изотопы?

Научно-теоретический материал

4. Что представляет собой химический элемент?
5. Что объясняют постулаты Бора?
6. Какими свойствами обладает электрон?
7. Какая функция характеризует плотность вероятности нахождения электрона в пространстве?
8. Что характеризуют квантовые числа?
9. Что характеризует главное квантовое число, и какие значения оно может принимать?
10. Что характеризует орбитальное (побочное) квантовое число, и какие значения оно может принимать?
11. Что характеризует магнитное квантовое число, и какие значения оно может принимать?
12. Что характеризует спиновое квантовое число, и какие значения оно может принимать?
13. Какому принципу подчиняется распределение электронов в многоэлектронном атоме?
14. В чем смысл принципа Паули, и что он позволяет определить?
15. В чем смысл правила Хунда, и что оно позволяет определить?
16. Что показывает электронная формула?
17. Что показывает электронная схема?
18. Как по электронной формуле определяются: номер периода, группы, подгруппа, семейство атома элемента?
19. Какую информацию об электронной структуре химических элементов несет номер периода и номер группы в периодической системе?
20. Как изменяется радиус атома в периоде и в главной подгруппе?
21. Что такое «энергия ионизации» и «энергия сродства к электрону»?
22. Что характеризует электроотрицательность, и как она изменяется в периоде и в главной подгруппе?
23. Какие атомы элементов способны проявлять окислительные свойства (неметаллические) и какие – восстановительные (металлические)?
24. Как изменяются свойства атомов элементов в периоде и в главной подгруппе?
25. Какое значение имеет Периодический закон и периодическая система элементов?

Атом – это наименьшая электронейтральная частица химического элемента, обладающая всеми его химическими свойствами. Тем не менее, атом имеет сложное строение. Он состоит из целого ряда еще более мелких частиц, отличающихся по размеру, массе, заряду и продолжительности существования (элементарные частицы). Частицы, которым на современном уровне знаний нельзя приписать определенную внутреннюю структуру, принято называть элементарными.

Название «элементарные» – условное. Долгое время атом также считался элементарной (неделимой) частицей. В конце XIX – начале XX в. были открыты явления (катодные лучи, радиоактивное излучение), заставившие ученых сделать предположение о сложности строения атомов.

В состав атома входят такие элементарные частицы, как протон, нейтрон и электрон. Характеристики протона, нейтрона и электрона представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики элементарных частиц

| Частица | Символ | Масса | | Заряд | | Положение в атоме | Количество частиц в атоме |
|----------|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|---------------------|--------------------------------------------------------|
| | | а.е.м. | кг | Абсол. велич., Кл | Усл. велич. | | |
| Электрон | e | $5,4858 \times 10^{-4}$ | $9,109 \times 10^{-31}$ | $-1,60 \times 10^{-19}$ | -1 | Оболочка (вне ядра) | Равно порядковому номеру элемента |
| Протон | p | 1,00728 | $1,672 \times 10^{-27}$ | $+1,60 \times 10^{-19}$ | +1 | Ядро | То же |
| Нейтрон | n | 1,00866 | $1,674 \times 10^{-27}$ | 0 | 0 | Ядро | Равно разности между массовым числом и числом протонов |

Научный термин «электрон» был введен английским ученым Дж. Стонеем в 1891 г. для обозначения единицы электричества. Электрон был открыт позже (Дж. Дж. Томсон, 1897 г.) благодаря изучению катодных лучей. В 1909 г. Р. Миллиkenом был определен заряд электрона. Электрон имеет наименьший заряд, известный в природе, равный $-1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Такой элементарный заряд принят за единицу. Масса электрона крайне мала и составляет $\frac{1}{1837}$ часть массы самого легкого элемента водорода. $1 \text{ а.е.м.} = 1,66057 \cdot 10^{-27}$ кг (атомная единица массы, равная $\frac{1}{12}$ части массы атома $^{12}_6\text{C}$ – изотопа углерода-12).

Как видно из данных табл. 3, количество протонов и электронов в атоме одинаково и равно порядковому номеру элемента. Следовательно, атом электронейтрален.

Ядерные частицы – протоны и нейтроны – получили общее название «нуклоны» (от латин. *nucleus* – ядро). В ядре сосредоточена почти вся масса атома (плотность $2,4 \cdot 10^{12} \text{ г/см}^3$).

Число нейтронов в ядрах одного и того же элемента может быть различным. Атомы, содержащие одинаковое число протонов, но разное число нейтронов в ядре, называются изотопами. Например, изотопы углерода $^{12}_6\text{C}$ и $^{13}_6\text{C}$ имеют по 6 протонов и электронов (порядковый номер атома углерода равен 6), но отличаются по массовым числам (12 и 13), и, соответственно, количеством нейтронов – 6 и 7.

Теория строения атома

Было предложено много моделей относительно взаимного расположения элементарных частиц в атоме, взаимодействия их электрических зарядов. Большинство из них просуществовало недолго. Одной из первых и наиболее близкой к истинной оказалась планетарная модель Резерфорда (1911 г.): в центре атома находится положительно заряженное ядро, содержащее протоны и нейтроны. Вокруг ядра вращаются электроны, количество которых определяется положительным зарядом ядра. Это была первая экспериментально обоснованная модель атома, оказавшаяся уязвимой с точки зрения законов классической механики.

Теория Резерфорда не могла объяснить устойчивость атома. Электрон, вращающийся вокруг положительно заряженного ядра, должен, подобно колеблющемуся электрическому заряду, испускать электромагнитную энергию в виде световых волн. Но, излучая свет, электрон должен терять часть своей энергии, что должно привести

к нарушению равновесия между центробежной силой, связанной с вращением электрона, и силой электростатического притяжения электрона к ядру. Для восстановления равновесия электрон должен переместиться ближе к ядру. Таким образом, электрон, непрерывно излучая электромагнитную энергию и двигаясь по спирали, будет приближаться к ядру. Исчерпав всю свою энергию, он должен «упасть» на ядро, и атом должен прекратить свое существование. Этот вывод противоречит реальным свойствам атомов, которые представляют собой устойчивые образования и могут существовать, не разрушаясь, чрезвычайно долго.

Модель Резерфорда приводила к неправильным выводам о характере атомных спектров. Излучение или поглощение света твердыми телами, жидкостями и растворами чаще всего дает полосатый, состоящий из широких полос, иногда – сплошной спектр.

В спектрах излучения или поглощения света разреженными газами и парами содержатся только определенные длины волн. Поэтому вместо широких полос в этих спектрах наблюдаются отдельные узкие спектральные линии, и такие спектры называются линейчатыми. Число и расположение этих линий зависят от природы газа или пара. Было установлено, что в таких линейчатых спектрах наблюдаемые линии могут быть объединены в серии (рис. 1).

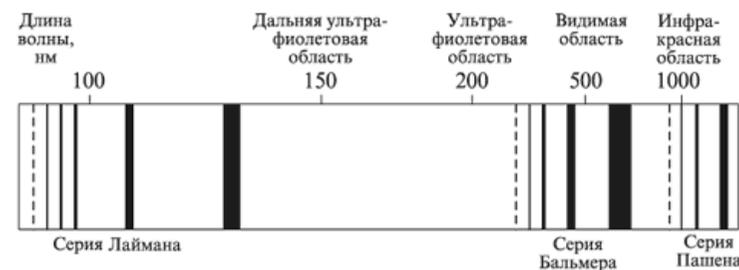


Рис. 1. Линейчатый спектр атома водорода

Идея о квантовании энергии позволила объяснить происхождение линейчатых атомных спектров, состоящих из набора линий, объединенных в серии. Еще в 1885 г. швейцарский физик и математик И. Я. Бальмер установил, что длины волн, соответствующие определенным линиям в спектре атомов водорода, можно выразить как ряд целых чисел. Предложенное им уравнение, позднее модифицированное шведским физиком Ю. Р. Ридбергом, имеет вид:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

где λ – длина волны, см;

R – постоянная Ридберга для атома водорода, равная $1,097373 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$;

n_1 и n_2 – целые числа, причем $n_1 < n_2$.

В каждой серии расположение линий соответствует определенной закономерности. Частоты ν (или c/λ) отдельных спектральных линий могут быть описаны вышеприведенной формулой Бальмера.

При переходах между определенным нижним уровнем (n_1 фиксировано) и последовательными верхними уровнями (n_2 меняется от $n_1 + 1$ до ∞), получаются спектральные серии атома водорода (см. рис. 1). В тех случаях, когда $n_1 = 1$ и $n_2 = 2, 3, 4, \dots$, формула Бальмера описывает серию линий спектра испускания атомов водорода в ультрафиолетовой области (серию Лаймана), при $n_1 = 2$ и $n_2 = 3, 4, 5, \dots$ – в видимой области (серию Бальмера), при $n_1 = 3$ и $n_2 = 4, 5, 6, \dots$ – в инфракрасной области (серия Пашена) и т. д.

Атомы каждого элемента дают определенный, присущий только этому элементу, спектр, причем интенсивность соответствующих спектральных линий тем выше, чем больше содержание элемента во взятой пробе. Это широко применяется для определения качественного и количественного состава веществ и материалов. Этот метод исследования называется спектральным анализом.

Планетарная модель строения атома оказалась неспособной объяснить линейчатый спектр излучения атомов водорода и, тем более, объединение линий спектра в серии. Электрон, вращающийся вокруг ядра, должен приближаться к ядру, непрерывно меняя скорость своего движения, излучать свет. Частота излучаемого им света определяется частотой его вращения и, следовательно, должна непрерывно меняться. Это означает, что спектр излучения атома должен быть непрерывным, то есть сплошным.

Согласно данной модели частота излучения атома должна равняться механической частоте колебаний (ν_0) или быть кратной ей: $\nu = n\nu_0$, что не согласуется с формулой Бальмера.

Таким образом, теория Резерфорда не смогла объяснить ни существования устойчивых атомов, ни наличия у них линейчатых спектров.

В 1900 г. М. Планк показал, что излучательную способность абсолютно черного тела можно правильно количественно описать,

предположив, что энергия излучения света изменяется не непрерывно, а дискретно, то есть отдельными порциями – квантами. При этом энергия каждой такой порции связана с частотой излучения соотношением, получившим название уравнения Планка:

$$E = h \nu,$$

где h – постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

В 1905 г. А. Эйнштейн, анализируя явление фотоэлектрического эффекта, пришел к выводу, что электромагнитная (световая) энергия существует только в форме квантов и, следовательно, излучение представляет собой поток неделимых материальных частиц (фотонов), энергия которых определяется уравнением Планка.

Выход из создавшихся противоречий между планетарной моделью строения атома Резерфорда и представлениями о дискретной (квантовой) природе света нашел датский физик Нильс Бор. В своей теории он исходил из планетарной модели атома. Основываясь на положении квантовой теории света о прерывистой, дискретной природе излучения и на линейчатом характере атомных спектров, Бор сделал вывод, что энергия электронов в атоме не может меняться непрерывно, а изменяется скачками, то есть дискретно. Поэтому в атоме возможны не любые энергетические состояния электрона, а лишь определенные, «разрешенные» состояния, то есть энергетические состояния электронов в атоме квантованы. Переход из одного разрешенного состояния в другое совершается скачкообразно и сопровождается испусканием или поглощением кванта электромагнитного излучения. Основные положения своей теории Н. Бор сформулировал в виде постулатов (исходное положение, принимаемое без доказательств), содержание которых сводится к следующему.

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по определенным круговым орбитам. Эти орбиты получили название стационарных. Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии (выход из первого противоречия модели Резерфорда). Радиусы стационарных орбит соотносятся между собой как квадраты чисел натурального ряда: $r_1:r_2:r_3:\dots:r_n = 1^2:2^2:3^2:\dots:n^2$.

По теории Бора, электрон в атоме водорода движется вокруг ядра по замкнутой круговой орбите. Ближайшая к ядру орбита отличается наименьшим запасом энергии и отвечает нормальному

(основному), наиболее устойчивому состоянию атома. Шведским физиком был вычислен радиус первой орбиты, равный 53 пм ($n_1 = 10^{-12}$). Скорости движения электрона на стационарных орбитах выражаются соотношением

$$v_1 : v_2 : v_3 : \dots : v_n = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \dots : \frac{1}{n},$$

где $v_1 = 2,187 \cdot 10^6$ м/с.

По мере удаления от ядра скорость движения электрона снижается.

2. Излучение происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. При этом испускается или поглощается квант электромагнитного излучения, энергия которого равна разности энергий атома в конечном и исходном состояниях.

Поскольку наименьшей энергией электрон обладает, находясь на ближайшей к ядру орбите, то, чтобы перевести его на более удаленную от ядра орбиту, нужно преодолеть притяжение электрона к положительно заряженному ядру, что требует затраты энергии. Этот процесс осуществляется при поглощении кванта света. Соответственно, энергия атома при таком переходе увеличивается, он переходит в возбужденное состояние. Переход электрона с более удаленной орбиты на более близкую к ядру, приводит к уменьшению энергии атома; освободившаяся энергия выделяется в виде кванта электромагнитного излучения. Если обозначить начальную энергию атома при нахождении электрона на более удаленной от ядра орбите через E_1 , а конечную энергию атома для более близкой к ядру орбиты через E_2 , то энергия кванта, излучаемого при перескоке электрона, выразится разностью:

$$E = E_2 - E_1.$$

Исходя из уравнения Планка $E = hv$, получаем

$$hv = E_2 - E_1,$$

откуда

$$v = (E_2 - E_1)/h,$$

где v – частота колебаний, равная отношению скорости света c к длине волны λ , $v = c/\lambda$.

Это уравнение частот Бора $v = (E_2 - E_1)/h$ позволяет вычислить возможные частоты (или длины волн) излучения атома и рассчитать спектр излучения. Важно отметить, что атом способен поглощать или излучать квант света, если энергия этого кванта в точности равна разности энергий каких-либо двух стационарных состояний атома.

Теория Бора была важным этапом в развитии представлений о строении атома. Она показала, что нельзя автоматически распространять законы природы, справедливые для больших тел – объектов макромира, на ничтожно малые объекты микромира – электроны, фотоны, атомы. Однако эта теория не описывала электронную структуру многоэлектронных атомов и молекул, интенсивности их спектральных линий и т. д. Возникла задача разработки новой теории, пригодной для описания свойств и поведения иных объектов микромира.

Эта задача была решена в 20-х гг. XX в., после возникновения и развития нового направления теоретической физики – квантовой механики.

Корпускулярно-волновая природа электрона

Изучение природы и распространения света показало, что он обладает как корпускулярными, так и волновыми свойствами. На первом указывает явление фотоэффекта, на второе – явление интерференции и дифракции света. Корпускулярные свойства фотона выражаются уравнением Планка $E = hv$, согласно которому фотон неделим и существует в виде дискретного образования. Волновые же свойства фотона находят выражение в уравнении $\lambda = c/v$, связывающими длину волны λ электромагнитного колебания с его частотой v и скоростью распространения c . Кроме того, фотон с энергией E обладает некоторой массой m в соответствии с уравнением Эйнштейна: $E = mc^2$.

Из этих уравнений получаем соотношение, связывающее корпускулярную характеристику фотона m с его волновой характеристикой λ :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{или} \quad mc^2 = \frac{hc}{\lambda}.$$

Откуда находим, что длина волны и масса фотона связаны выражением

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

Полученное выражение описывает соответствие волновых (λ) и корпускулярных (m) свойств фотона. Произведение массы тела на его скорость называется количеством движения тела, или его импульсом (p). Заменяя mc в уравнении, получим

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

В 1924 г. Луи де Бройль распространил идею о двойственности природы света на вещество, предположив, что поток материальных частиц должен обладать и волновыми свойствами: *частице массой m , движущейся со скоростью v , соответствует волна длиной λ* . Эти величины связаны следующим выражением (уравнение де Бройля):

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

где v – скорость движения частицы с массой m .

Квантово-механическая модель атома

Описание движения электрона (микрочастицы) в атоме должно учитывать его двойственный характер.

В классической механике для любой частицы можно записать следующее выражение для ее полной энергии E :

$$E = E_k + E_n,$$

где E_k – кинетическая энергия, равная $E_k = mv^2/2 = p^2/2m$, где $p = mv$ – импульс;

E_n – потенциальная энергия.

Если ввести функцию $H = E_k + E_n = (p^2/2m) + E_n$, то ее нахождение эквивалентно расчету полной энергии системы. Данная функция H называется функцией Гамильтона (гамильтонианом). Вычислить гамильтониан – значит найти полную энергию частицы.

В классической механике для определения траектории движения и скорости частицы требуется знание начального импульса и пространственных координат ее положения. В квантовой механике

дело обстоит иначе. С увеличением точности измерения увеличивается воздействие прибора на микросистему, и измерение одной физической величины вносит неконтролируемые изменения в численные значения других измеряемых величин. То есть в квантовой механике доказывается, что существует ограничение на точность одновременного определения нескольких величин. Это ограничение получило название соотношения неопределенностей Гейзенберга. В частности, согласно этому соотношению нельзя одновременно точно измерить импульс и координату электрона в атоме. Можно показать, что неопределенность (погрешность) в определении импульса Δp и координаты частицы Δx связаны соотношением $\Delta p \Delta x \geq h$. Если бы удалось измерить координату частицы так точно, что $\Delta x = 0$, то ошибка в измерении импульса стала бы бесконечно большой. Невозможность точного одновременного измерения двух физических величин есть результат того, что электрон по своей двойственной природе не допускает одновременной локализации в координатном и в импульсном пространстве. Из сказанного следует, что движение электрона не может быть описано с помощью понятия о траектории. В самом деле, чтобы начертить траекторию частицы, надо знать в каждый момент времени ее положение в пространстве и скорость (или импульс), что в квантовой механике невозможно. С квантовомеханических позиций говорить об электронных орбитах в атомах не имеет никакого смысла.

В связи с этим в квантовой механике состояние микрочастицы полностью описывается не ее координатой и скоростью (импульсом), а волновой функцией ψ , которая носит вероятностный характер. Эта функция должна удовлетворять уравнению Шредингера, описывающему состояние электрона, движущегося в трехмерном пространстве:

$$H\psi = E\psi,$$

где H – оператор Гамильтона.

Величина ψ^2 всегда положительна, а квадрат модуля волновой функции $|\psi(x, y, z, t)|^2$ определяет плотность вероятности обнаружения электрона в момент времени t в «точке» пространства с координатами (x, y, z) . Иными словами, выражение $|\psi(x, y, z, t)|^2 dV$ есть *вероятность локализации* электрона к моменту времени t в элементе объема dV в окрестности точки (x, y, z) . Таким образом, величина ψ^2 выражает *плотность вероятности* нахождения электрона

в окрестности точки (x, y, z) к моменту времени t , а $\psi^2 dV$ – вероятность нахождения электрона в элементе объема dV .

Часто вероятность локализации электрона в пространстве изображают наглядно с помощью множества точек, похожего на облако. Физики и химики часто употребляют выражения «электронное облако», «распределение электронной плотности». Однако надо помнить, что электронное облако характеризует состояние движения электрона. Так, на рис. 2 изображено электронное облако атома водорода.

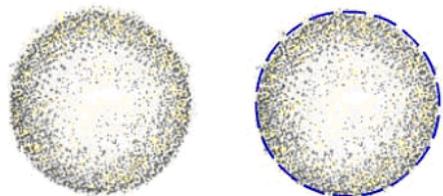


Рис. 2. Распределение электронной плотности в атоме водорода

Плотность размещения точек (рис. 2) пропорциональна значению ψ^2 в соответствующем месте: чем больше величина ψ^2 , тем гуще расположены точки. Однако представление об электроне как о материальной точке не соответствует его истинной физической природе. Поэтому рис. 2 необходимо рассматривать как схематическое изображение электрона, «размазанного» в некотором объеме, то есть в виде электронного облака с плотностью, пропорциональной квадрату волновой функции ψ^2 . Область пространства, где наиболее вероятно нахождение электрона, определяет форму электронного облака.

Подобно тому, как в классической механике имеют место фундаментальные законы Ньютона, описывающие движение макротел, для движения электрона и других микрочастиц сформулированы свои, квантово-механические законы.

Квантовые числа, их физический смысл

К числу наиболее важных следствий из квантовой механики относится положение о том, что вся совокупность сложных движений электронов в атоме описывается четырьмя квантовыми числами: главным (n), орбитальным (l), магнитным (m_l) и спиновым (m_s).

Главное квантовое число (n) характеризует радиальную зависимость волновой функции ψ , определяет энергию электрона в атоме

и размер электронного облака. Чем больше n , тем дальше от ядра атома располагается область наиболее вероятного нахождения электрона. Главное квантовое число принимает положительные целочисленные значения от единицы до бесконечно больших чисел: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ..., ∞ . В некотором случае используются прописные латинские буквы: $K, L, M, N, O, P, Q, \dots, \infty$.

Наименьшей энергией электрон обладает при $n = 1$; с увеличением n энергия электрона возрастает. Поэтому состояние электрона, характеризующееся определенным значением главного квантового числа, принято называть энергетическим уровнем электрона в атоме: при $n = 1$ электрон находится на первом энергетическом уровне, при $n = 2$ – на втором и т. д. Увеличение значения n ведет к повышению энергии электрона. При этом электрон оказывается бесконечно далеко удаленным от ядра и не испытывает к нему какого-либо притяжения. Поэтому чем меньше значение n , тем отрицательнее энергия электрона, тем более он испытывает притяжение к ядру, находясь в устойчивом состоянии связи с ядром.

Орбитальное (побочное) квантовое число (l) определяет угловую зависимость волновой функции, то есть форму электронного облака. Квантовое число l – целое и неотрицательное, а его возможные значения зависят от значения главного квантового числа и, не превышая значения $(n - 1)$, изменяются в ряду: 0, 1, 2, 3, ..., $(n - 1)$. Различным значениям n отвечает разное число возможных значений l , представленных в табл. 4.

Таблица 4

Разрешенные значения орбитального квантового числа

| Значения n (численные и буквенные) | 1 (K) | 2 (L) | 3 (M) | 4 (N) |
|--------------------------------------|-----------|----------------|----------------------|----------------------------|
| Разрешенные значения l | 0 s | 0, 1 s, p | 0, 1, 2 s, p, d | 0, 1, 2, 3 s, p, d, f |

Электроны, характеризующиеся значениями орбитального квантового числа 0, 1, 2 и 3, называют соответственно s -электронами, p -электронами, d -электронами, f -электронами. При данном значении главного квантового числа n наименьшей энергией обладают s -электроны, затем p -, d - и f -электроны. Поэтому состояния электрона, характеризующиеся различными значениями l , принято называть энергетическими подуровнями электрона в атоме: s -подуровень, p -подуровень, d -подуровень и f -подуровень.

Так же как и энергия, произвольной не может быть и форма электронного облака (рис. 3).

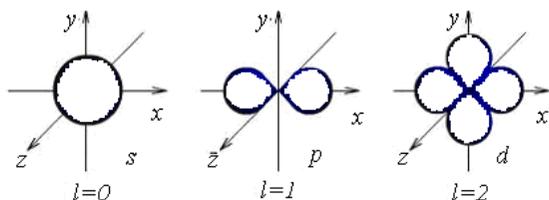


Рис. 3. Форма электронных облаков

Магнитное квантовое число (m_l) определяет возможные ориентации электронного облака в пространстве. Число таких ориентаций равно количеству возможных значений магнитного квантового числа, принимающего целочисленные значения, и по модулю не превышающие значение орбитального квантового числа l :

$$m_l = -l, \dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots, +l.$$

Число возможных ориентаций электронных облаков конкретного электронного подуровня равно $(2l + 1)$. В табл. 5 приведены возможные значения m_l для конкретных значений l .

Таблица 5

Значения магнитного квантового числа

| Орбитальное квантовое число l | Подуровень | Значения магнитного квантового числа m_l | Число орбиталей и их графическое изображение |
|---------------------------------|------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 0 | s | 0 | 1; □ |
| 1 | p | -1, 0, +1 | 3; □□□ |
| 2 | d | -2, -1, 0, +1, +2 | 5; □□□□□ |
| 3 | f | -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 | 7; □□□□□□□ |

Волновая функция, описывающая состояние электрона в атоме и полностью характеризующаяся конкретными значениями квантовых чисел n , l и m_l , называется пространственной атомной орбиталью, или просто атомной орбиталью (АО). АО принято обозначать графически в виде квадрата (квантовой ячейки) □. В табл. 5 показано такое изображение орбиталей для энергетических s -, p -, d - и f -подуровней.

Каждая орбиталь характеризуется определенной зависимостью распределения ψ -функции в пространстве и знаком, то есть она, как обычная математическая функция, может быть положительной либо отрицательной в конкретной точке пространства; орбиталь обладает определенной симметрией. Ориентация и форма $1s$ -, $2p$ - и $3d$ -атомных орбиталей представлена на рис. 4.

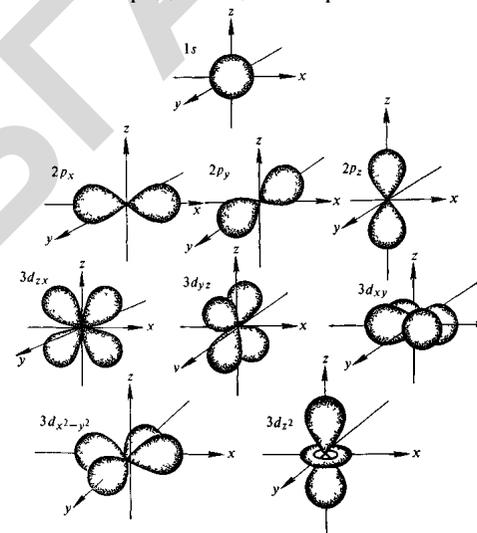


Рис. 4. Ориентация и форма $1s$ -, $2p$ - и $3d$ -атомных орбиталей

Теоретически было показано Дираком, а экспериментально подтверждено исследованиями атомных спектров, что помимо квантовых чисел n , l , m_l , электрон характеризуется спиновым квантовым числом (m_s), не связанным с движением электрона вокруг ядра, а определяющим его собственное состояние. Спин (от лат. spin – кручение, вращение) – это внутренняя степень свободы электрона, имеющая сугубо квантовый характер. При переходе к классической механике спин обращается в нуль, и в этом смысле он не имеет классического аналога. Однако с целью наглядной иллюстрации этого понятия электрон уподобляют вращающемуся вокруг своей оси заряженному шарик (это крайне грубая аналогия). Таким образом, спин отражает наличие у электрона собственного момента количества движения. Спиновое квантовое число принимает значения $+1/2$ и $-1/2$. Положительные и отрицательные значения спина связаны с его направлением вращения.

Порядок заполнения электронами уровней и подуровней

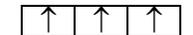
| Энергия | | | | Энергии подуровней близки | | | | | | |
|------------|----|----|----|---------------------------|----|----|---------------------------|----|----|---------------------------|----|----|---------------------------|----|----|----|----|----|----|
| | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 4s | 3d | 4p | 5s | 4d | 5p | 6s | 4f | 5d | 6p | 7s | 5f | 6d | 7p |
| Подуровень | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 4s | 3d | 4p | 5s | 4d | 5p | 6s | 4f | 5d | 6p | 7s | 5f | 6d | 7p |
| n | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 3 | 4 | 5 | 4 | 5 | 6 | 4 | 5 | 6 | 7 | 5 | 6 | 7 |
| l | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 3 | 2 | 1 | 0 | 3 | 2 | 1 |
| $n + l$ | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 6 | 6 | 6 | 7 | 7 | 7 | 7 | 8 | 8 | 8 |

Два таких электрона, находящиеся на одной орбитали и обладающие противоположно направленными спинами, называются спаренными, в отличие от одиночного (неспаренного) электрона, занимающего какую-либо орбиталь.

Из принципа Паули вытекает следствие: максимально возможное число электронов на каждом энергетическом уровне равно удвоенному квадрату главного квантового числа $N_n = 2n^2$. Максимально возможное количество электронов на каждом энергетическом подуровне определяется по формуле: $N_l = 2(2l + 1)$.

При заполнении электронами энергетических подуровней соблюдается *правило Хунда*: в пределах одного электронного подуровня абсолютный суммарный спин электронов должен быть максимальным ($\sum m_s = \max$).

Это значит, что в пределах данного подуровня электроны заполняют максимальное количество орбиталей. Например, p -подуровень будет иметь максимальный суммарный спин, когда электроны будут заполнять орбитали следующим образом:



Порядок размещения электронов в атоме выражается электронными формулами, в которых уровни обозначаются цифрами, подуровни – буквами, а количество электронов на подуровне – индексами над буквами. Реальный порядок заполнения электронами уровней и подуровней установлен на основании спектроскопических, химических и рентгеноскопических данных и выглядит следующим образом:

Поскольку спин – величина векторная, его условно обозначают стрелкой, направленной: вверх \uparrow (вращение по часовой стрелке), вниз \downarrow (вращение против часовой стрелки).

Электроны, имеющие одинаковое направление спина: $m_s = +1/2$ $\uparrow\uparrow$ или $m_s = -1/2$ $\downarrow\downarrow$, называются параллельными, при противоположных направлениях спинов – антипараллельными $\uparrow\downarrow$.

Волновая функция, описывающая состояние электрона в атоме конкретными значениями квантовых чисел n , l , m_l , m_s , называется спин-орбиталью.

Распределение электронов в атоме

Распределение электронов в многоэлектронных атомах основано на трех положениях:

- 1) принцип минимума энергии;
- 2) принцип Паули;
- 3) правило Хунда.

Принцип минимума энергии заключается в том, что электрон в первую очередь располагается в пределах подуровня с наименьшей энергией. Электроны заполняют энергетические подуровни в порядке увеличения их энергии, то есть электрон в первую очередь занимает ту из незаполненных орбиталей, энергия которой минимальна.

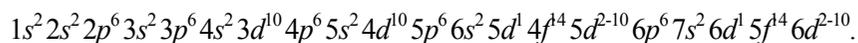
Очередность подуровней по энергии определяется с помощью *двух правил Клечковского*. *Первое правило*: электрон обладает наименьшей энергией на том электронном подуровне, где сумма квантовых чисел ($n + l$) минимальна. Таким образом, энергия подуровней увеличивается в порядке возрастания суммы квантовых чисел ($n + l$).

В тех случаях, когда сумма ($n + l$) одинакова для рассматриваемых электронных подуровней, то распределение электронов подчиняется *второму правилу*: если для разных подуровней сумма ($n + l$) одинакова, то электрон обладает меньшей энергией на подуровне с меньшим значением главного квантового числа n .

Положение энергетических подуровней в многоэлектронном атоме определяется порядком возрастания их энергии (табл. 6).

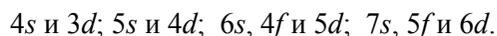
При заполнении электронами атомных орбиталей соблюдается *принцип Паули*: в атоме не может быть электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел.

Согласно принципу Паули, на одной орбитали, характеризующей определенными значениями трех квантовых чисел n , l , m_l , может находиться только два электрона, отличающихся значением спинового квантового числа m_s .



Из данных табл. 6 видно, что после $3p$ -подуровня наблюдается отступление в последовательности заполнения подуровней электронами ($4s$ -, $3d$ -...). Причина этого в неодинаковом экранировании электронов в сложных атомах: например, $4s$ -электроны экранированы от ядра внутренними электронами в меньшей степени, чем $3d$ -электроны. Меньшее экранирование $4s$ -электронов обуславливает большую прочность их связи с ядром, то есть $4s$ -электроны в атоме обладают меньшим запасом энергии (энергетически более выгодны) по сравнению с $3d$ -электронами.

Орбитали подуровней, величины энергий электронов на которых мало отличаются, называются конкурирующими подуровнями (см. табл. 6):



Порядок размещения электронов в атоме можно выразить:

- электронной формулой;
- электронно-графической схемой, в которой условно любую орбиталь изображают в виде квантовой ячейки, а электроны на ней – в виде стрелок. Электронно-графическая схема показывает распределение электронов по уровням, подуровням и орбиталям, а также взаимную ориентацию спинов электронов.

Периодический закон и система химических элементов Д. И. Менделеева

Физико-химические и химические свойства элементов зависят от строения внешних электронных подуровней. Поэтому главной причиной периодичности свойств элементов является периодическое появление однотипных электронных конфигураций внешних электронных подуровней с ростом заряда ядра атома элемента. В связи с этим современная формулировка периодического закона гласит: *свойства атомов химических элементов, а также состав и свойства образуемых ими веществ находятся в периодической зависимости от зарядов атомных ядер.* Его графическим изображением является таблица, которая называется *периодической системой химических элементов (ПСЭ) Д. И. Менделеева.*

Структура периодической системы химических элементов

Фундаментальный принцип построения ПСЭ заключается в выделении в ней *периодов* (горизонтальные ряды) и *групп* (вертикальные ряды) элементов. Периодическая система элементов отражает электронное строение атомов.

Элементы, в атомах которых последним заполняется s -подуровень, называются s -элементами (элементы s -семейства), p -подуровень – p -элементами (элементы p -семейства), d -подуровень – d -элементами (элементы d -семейства), f -подуровень – f -элементами (элементы f -семейства).

Принадлежность элементов к группе определяется суммой электронов на заполняющихся подуровнях последнего или последнего и предпоследнего (конкурирующие подуровни) уровней. Группа – вертикальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов ядер их атомов, имеющих сходное электронное строение внешних энергетических подуровней.

Физический смысл номера группы:

- номер группы показывает число валентных электронов, то есть число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей;
- номер группы показывает число электронов на последнем уровне для элементов этой группы.

Группы делятся на главные и побочные подгруппы.

К главной подгруппе принадлежат элементы, в атомах которых происходит заполнение электронами последнего энергетического уровня с n , равным номеру периода. Главные подгруппы включают элементы, у которых последними заполняются электронами s - и p -подуровни (IA и IIA – s -элементы; IIIA–VIIIA – p -элементы).

К побочной подгруппе (IB–VIIIB) принадлежат элементы, в атомах которых происходит заполнение электронами конкурирующих d - и f -подуровней предвнешних $(n - 1)$ и $(n - 2)$ уровней (d - и f -элементы).

Элементы главных подгрупп называются непериодическими элементами, у которых заполняются ns - и np -подуровни. Элементы побочных подгрупп называются переходными, в атомах которых происходит заполнение $(n - 1)$ d - или $(n - 2)$ f -подуровней.

Период – горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов их атомов, электронная конфигурация внешнего энергетического уровня которых изменяется от ns^1 до $ns^2 np^6$.

Физический смысл номера периода: номер периода показывает число энергетических уровней, на которых расположены электроны, для атомов любого элемента данного периода.

Выделяют малые (1–3) периоды (элементы только главных А-подгрупп) и большие (4–7) периоды (элементы как главных А-, так и побочных В-подгрупп).

Каждый период начинается элементом, в атоме которого появляется электрон с новым значением главного квантового числа n . Номер периода совпадает со значением n внешнего энергетического уровня.

Электроны, обладающие одним и тем же значением n , образуют электронные уровни. Главное квантовое число может принимать значения $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, которые часто обозначают буквами K, L, M, N, \dots . Уровни, в свою очередь, имеют подуровни, заполненные электронами с одинаковыми значениями числа l . Таким образом, каждый период открывается щелочным металлом с валентной электронной конфигурацией ns^1 , а завершается инертным газом с конфигурацией ns^2np^6 (кроме гелия ${}^2\text{He}$: его электронная конфигурация – $1s^2$).

Таким образом, физический смысл периодического закона – одинаковое количество электронов на одноименных подуровнях при разных значениях главного квантового числа n .

Изменение свойств элементов в периодической системе

Среди важнейших периодических свойств атома выделяют следующие:

- количество электронов на внешнем электронном уровне;
- атомный и ионный радиусы r , определяемые из экспериментальных данных по средним межатомным расстояниям в различных соединениях;
- энергия ионизации $E_{и}$;
- энергия сродства к электрону $E_{\bar{e}}$;
- электроотрицательность χ (греч. буква «хи»);
- восстановительная активность (ВА), определяемая способностью атома отдавать электрон другому атому. Количественной мерой ВА является энергия ионизации. Если энергия ионизации увеличивается, то ВА уменьшается и наоборот;
- окислительная активность (ОА), определяемая способностью атома присоединять электрон от другого атома. Количественной мерой окислительной активности является энергия сродства к электрону. Если $E_{\bar{e}}$ увеличивается, то ОА также увеличивается и наоборот.

Периодичность в изменении заполненности внешнего электронного уровня определяет периодичность в изменении важной характеристики состояния атома – валентности (степени окисления – в молекуле).

Радиусы атомов и их изменение

Понятие о размере атома не является строгим, так как электронные облака не имеют резко очерченных границ. Но если представить, что в молекулах или кристаллах простого вещества атомы имеют форму шаров и соприкасаются друг с другом, то половину расстояния между центрами (ядрами) двух смежных атомов можно принять за радиус атома. Полученная величина является условной и называется эффективным радиусом атома. Она зависит не только от природы атомов, но и от характера химической связи между ними, от агрегатного состояния вещества.

В периодах, при движении слева направо, радиусы атомов уменьшаются. Это связано с тем, что постепенно прибавляющиеся электроны находятся только на внешнем энергетическом уровне с постоянным главным квантовым числом n . С одновременным увеличением заряда ядра увеличивается сила кулоновского притяжения электронов (они находятся на одном и том же внешнем слое) к ядру – происходит сжатие электронной оболочки. Особенно четко эта зависимость прослеживается в малых периодах (табл. 7).

Таблица 7

Изменение радиуса атомов элементов в периодах

| | | | | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| 2 период | Li | Be | B | C | N | O | F |
| $r_{\text{атома}}$, пм | 134 | 107 | 89 | 77 | 70 | 66 | 64 |
| 3 период | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl |
| $r_{\text{атома}}$, пм | 180 | 140 | 126 | 117 | 110 | 104 | 99 |

Уменьшение радиуса атомов от прибавления d - и f -электронов несущественно, так как происходит заполнение внутренних подуровней. Такое закономерное, хотя и малое, уменьшение радиусов в ряду лантаноидов получило название лантаноидного сжатия.

В группах (главных подгруппах) при переходе к большему периоду атомные радиусы возрастают, так как возрастает число электронных уровней (увеличивается главное квантовое число n).

Электроны наружного энергетического уровня, наименее прочно связанные с ядром, могут отрываться от атома и присоединяться к другим атомам, располагаясь на их наружном энергетическом уровне. Образующиеся заряженные частицы называются ионами. Атомы, лишившиеся одного или нескольких электронов, – катионы – становятся заряженными положительно, так как заряд ядра атома превышает сумму зарядов оставшихся электронов. Наоборот, атомы, присоединившие к себе лишние электроны (анионы), заряжаются отрицательно. Потеря атомом электронов приводит к уменьшению его эффективного радиуса, а присоединение избыточных электронов – к его увеличению.

Поэтому радиус катиона всегда меньше, а радиус аниона всегда больше радиуса соответствующего электронейтрального атома:

$$r_{\text{аниона}} > r_{\text{атома}} > r_{\text{катиона}}$$

Например, радиус атома калия составляет 236 пм, а радиус катиона K^+ равен 133 пм; радиусы атома хлора и аниона Cl^- соответственно равны 99 и 181 пм. При этом радиус иона тем сильнее отличается от радиуса атома, чем больше заряд иона. Например, радиусы атома хрома и его ионов Cr^{6+} и Cr^{3+} составляют соответственно 125, 35 и 65 пм.

В пределах одной подгруппы радиусы ионов одинакового заряда возрастают с увеличением заряда ядра атома (табл. 8).

Изменение радиусов ионов в главных подгруппах (пм)

| IA подгруппа | | VIIA подгруппа | |
|--------------|-----|----------------|-----|
| Li^+ | 60 | F^- | 133 |
| Na^+ | 95 | Cl^- | 181 |
| K^+ | 133 | Br^- | 195 |
| Rb^+ | 148 | I^- | 216 |

Такая закономерность объясняется увеличением числа электронных энергетических уровней и растущим удалением внешних электронов от ядра.

Окислительная и восстановительная активность

Способность атомов элементов окисляться или восстанавливаться, то есть быть восстановителем или окислителем соответственно, зависит от способности «отдавать» или «присоединять» электроны. Мерами этого являются энергия ионизации и энергия сродства к электрону.

Энергия ионизации ($E_{и}$) необходима для удаления электрона из атома, без передачи освобожденному электрону кинетической энергии. Величина минимальной энергии, которая затрачивается для отрыва одного электрона от нейтрального атома в основном состоянии, называется энергией ионизации данного атома. Она позволяет судить о том, насколько прочно связаны электроны в атоме. Выражают энергию ионизации в Дж, кДж или электронвольтах (эВ) ($1 \text{ эВ} = 96,5 \text{ кДж}$).

Энергию ионизации можно определить путем бомбардировки атомов электронами, ускоренными в электрическом поле. То наименьшее напряжение поля, при котором скорость электронов становится достаточной для ионизации атомов, называется потенциалом ионизации атомов данного элемента и выражается в вольтах. Энергия ионизации, выраженная в электронвольтах, численно равна потенциалу ионизации, выраженному в вольтах.

При затрате достаточной энергии можно оторвать от атома 2, 3 и более электронов. Поэтому говорят о первой энергии ионизации (энергия отрыва от атома первого электрона, $E_{и1}$), второй энергии ионизации (энергия отрыва второго электрона, $E_{и2}$) и т. д.

По мере последовательного удаления электронов от атома положительный заряд образующегося иона возрастает. Поэтому для отрыва каждого следующего электрона требуется большая затрата энергии, то есть энергии ионизации атома возрастают.

У элементов одного периода при переходе от щелочного металла к инертному газу (то есть в периодах) заряд ядра постепенно возрастает, радиус атома уменьшается, энергия ионизации увеличивается, а восстановительные свойства ослабевают. В группах (то есть при увеличении n) энергия ионизации уменьшается вследствие экранирующего действия внутренних электронов. Иллюстрацией этой закономерности могут служить значения первых энергий ионизации атомов элементов второго и третьего (малых) периодов (табл. 9).

Таблица 9

Значения $E_{и1}$ атомов элементов 2 и 3 периодов

| | | | | | | | | | |
|-------------|---------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2 период | Элемент | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| | $E_{и1}, \text{эВ}$ | 5,39 | 9,32 | 8,30 | 11,26 | 14,53 | 13,62 | 17,42 | 21,56 |
| 3 период | Элемент | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| | $E_{и1}, \text{эВ}$ | 5,14 | 7,65 | 5,99 | 8,15 | 10,40 | 10,36 | 12,97 | 15,76 |

Атомы могут не только отдавать, но и присоединять электроны. Энергия, поглощаемая или выделяемая при присоединении электрона к атому без передачи кинетической энергии, называется энергией сродства атома к электрону. Энергия сродства атома к электрону (E_e) – это энергия, которая выделяется или затрачивается при присоединении электрона к нейтральному атому. Энергия сродства к электрону, как и энергия ионизации, выражается в электронвольтах. Энергия сродства к электрону атомов s -, d - и f -элементов близка к нулю или отрицательно. Из этого следует, что присоединять электроны им энергетически невыгодно. Энергия сродства же к электрону атомов p -элементов – неметаллов всегда положительна и тем больше, чем ближе к инертному газу расположен неметалл в периодической системе, что свидетельствует об усилении окислительных свойств к концу периода.

Энергия ионизации и энергия сродства к электрону зависят от радиуса атома. В каждом периоде радиусы атомов уменьшаются, а заряд ядра увеличивается. В то же время главное квантовое число электронов внешнего энергетического уровня остается постоянным. В результате энергия ионизации и энергия сродства к электрону в этом направлении увеличиваются. Поэтому восстановительная активность атомов по периоду уменьшается, а окислительная – увеличивается.

В главных подгруппах и III побочной подгруппе по тем же самым причинам следует, что при переходе от легких элементов к тяжелым ($r_{ат}$ – увеличивается, z – увеличивается и n – увеличивается) энергия ионизации и энергия сродства к электрону уменьшаются. Значит, восстановительная активность атомов элементов увеличивается, а окислительная, если проявляется, то уменьшается.

В побочных подгруппах, кроме III, переход от элементов 4-го периода к элементам 5-го периода также приводит к некоторому уменьшению энергии ионизации. Однако дальнейший переход к элементам 6-го периода из-за лантаноидного сжатия радиусов

атомов вызывает увеличение энергии ионизации и понижение восстановительной активности атомов элементов. Атомы элементов побочных подгрупп (d - и f -элементов), как уже отмечалось, характеризуются малыми значениями E_e , и поэтому их окислительную активность не обсуждают.

В соответствии со сказанным следует, что:

- самыми сильными восстановителями являются элементы, находящиеся в начале каждого периода и в конце I главной подгруппы ($_{55}\text{Cs}$, $_{87}\text{Fr}$). Их атомы имеют самые низкие значения энергии ионизации;
- самыми сильными окислителями являются элементы, располагающиеся в правом верхнем углу периодической системы ($_{9}\text{F}$, $_{8}\text{O}$, $_{17}\text{Cl}$). Атомы этих элементов обладают наивысшими значениями энергии сродства к электрону.

Электроотрицательность

Электроотрицательность (χ) характеризует способность атомов химического элемента притягивать к себе электроны от атомов других элементов (смещать к себе общую электронную плотность), с которыми они непосредственно связаны в соединении. Электроотрицательность – комплексная характеристика атомов, учитывающая как способность атомов отдавать, так и способность принимать электроны:

$$\chi = \frac{(E_{и} + E_{e}^{-})}{2}.$$

Чем более типичным металлом является элемент, тем ниже его электроотрицательность; чем более типичным неметаллом является элемент, тем выше его электроотрицательность. Электроотрицательность элемента не является постоянной величиной: она зависит от валентности, проявляемой атомом в соответствующем соединении, и от того, с какими атомами других элементов соединен данный атом. Электроотрицательность зависит от заряда иона. Электроотрицательность характеризует способность атома в молекуле смещать к себе общую электронную пару.

Следовательно, в отличие от энергии сродства к электрону, она не является свойством изолированного атома. Часто вместо абсолютных значений χ пользуются значениями относительной электроотрицательности (ОЭО): отношение χ атома данного элемента к χ атома лития (или кальция, или стронция), принятой за 1. Значения ОЭО некоторых атомов элементов приведены в табл. 10.

Таблица 10

Относительные электроотрицательности атомов

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

Значение Периодического закона и периодической системы элементов

Периодический закон – инструмент научного предвидения. Он позволил систематизировать и обобщить все сведения о химических элементах и их соединениях, обосновать различные виды периодической зависимости, предсказать существование неоткрытых элементов и явился базой в изучении строения ядер и электронных оболочек атомов.

Периодическая система элементов оказала и оказывает сейчас большое влияние на последующее развитие химии. Она является естественной классификацией химических элементов, показывающей, что

они образуют стройную систему и находятся в тесной связи друг с другом. Периодическая система – могучее орудие для дальнейших исследований.

В то время, когда Д. И. Менделеев на основе открытого им Периодического закона составлял свою таблицу, многие элементы были еще неизвестны. Так, был неизвестен элемент 4 периода – скандий. По атомной массе вслед за кальцием располагался титан, но титан нельзя было поставить сразу после кальция, так как он попал бы в III подгруппу, тогда как титан образует высший оксид TiO_2 , да и по другим свойствам должен быть отнесен к IVB подгруппе. Поэтому Менделеев пропустил одну клетку, то есть оставил свободное место между кальцием и титаном. На том же основании в 4 периоде между цинком и мышьяком были оставлены две свободные клетки, занятые теперь элементами галлием и германием. Свободные места остались и в других рядах. Менделеев был не только убежден, что должны существовать неизвестные еще элементы, которые займут эти места, но и заранее предсказал свойства этих элементов, основываясь на их положении среди других элементов периодической системы. В течение следующих 15 лет предвидение Менделеева блестяще подтвердилось: все три ожидаемых элемента были открыты (галлий, скандий и германий).

Большое значение имела периодическая система также при установлении валентности и атомных масс некоторых элементов. Так, элемент бериллий долгое время считался аналогом алюминия, и его оксиду приписывали формулу Be_2O_3 . Исходя из процентного состава и предполагаемой формулы оксида бериллия, его атомную массу считали равной 13,5. Периодическая система показала, что для бериллия в таблице есть только одно место, а именно – над магнием, так что его оксид должен иметь формулу BeO , откуда атомная масса бериллия получается равной десяти. Этот вывод вскоре был подтвержден определениями атомной массы бериллия по плотности пара его хлорида.

Точно так же периодическая система дала толчок к исправлению атомных масс некоторых элементов. Например, цезию раньше приписывали атомную массу 123,4. Менделеев же, располагая элементы в таблице, нашел, что по своим свойствам цезий должен стоять в главной подгруппе I группы под рубидием и потому будет иметь атомную массу около 130. Современные определения показывают, что атомная масса цезия равна 132,9054. На основе Периодического закона были искусственно созданы трансурановые элементы, расположенные

в ПСЭ после урана. Открытие Периодического закона и создание системы химических элементов имело основополагающее значение не только для химии, но и для других естественных наук.

Периодический закон – фундаментальный закон о взаимосвязи и взаимообусловленности явлений природы.

Тема 1.3. Химическая связь и строение молекул. Комплексные соединения

Тема 1.4. Межмолекулярные взаимодействия. Агрегатные состояния вещества

План:

1. Классификация типов химической связи.
2. Природа, механизм образования и свойства ковалентной связи:
 - механизмы образования: обменный и донорно-акцепторный;
 - энергия и длина связи;
 - свойства: насыщаемость и направленность;
 - σ (сигма)- и π (пи)-связи;
 - гибридизация (sp -, sp^2 -, sp^3 -) и форма молекул.
3. Полярность связи и полярность молекулы:
 - полярность связи;
 - эффективный заряд атомов в молекуле;
 - дипольный момент;
 - полярные и неполярные молекулы.
4. Ионная связь:
 - механизм образования;
 - отсутствие насыщаемости и направленности;
 - природа ионной связи.
5. Металлическая связь и обусловленные ею свойства металлов.
6. Комплексные соединения, особенности строения.
7. Межмолекулярные взаимодействия:
 - единая природа всех типов связи;
 - водородная связь и ее влияние на свойства веществ;
 - силы Ван-дер-Ваальса;
 - универсальные межмолекулярные взаимодействия: ориентационные, индукционные, дисперсионные.

8. Кристаллическое состояние вещества:
 - агрегатное состояние вещества;
 - твердое состояние вещества;
 - классификация кристаллических веществ.

Научно-теоретический материал

Типы и характеристики химической связи

Химическая связь – это взаимодействие, связывающее отдельные атомы в более сложные системы (молекулы, кристаллы). Условием образования химической связи является уменьшение внутренней энергии образованной системы по сравнению с суммой энергий исходных изолированных атомов. Следовательно, при образовании химической связи всегда должна выделяться энергия.

Стремление атомов к понижению своей энергии, то есть к достижению более устойчивого, стабильного состояния, и является основной причиной образования химической связи между атомами. Это еще одна иллюстрация всеобщего принципа природы – стремление системы к максимально устойчивому состоянию, то есть состоянию с минимально возможным значением энергии.

По теории Гейтлера и Лондона (1927 г.), выделение энергии при образовании молекулы водорода происходит при взаимодействии двух атомов водорода, имеющих электроны с антипараллельными спинами. При сближении атомов происходит уменьшение потенциальной энергии системы, и при $r = r_0$ силы притяжения становятся равными силам отталкивания, а энергия системы принимает минимальное значение E^0 , следовательно, в этой ситуации образуется устойчивая химическая связь. При дальнейшем сближении атомов силы отталкивания будут больше сил притяжения, и потенциальная энергия системы начинает резко возрастать (рис. 5).

В случае, когда спины параллельны, потенциальная энергия системы при любом расстоянии между сближающимися атомами больше, чем сумма энергий двух отдельных атомов, и образование химической связи невозможно.

В рамках этой теории, ядра атомов не закрепляются неподвижно в точке минимума потенциальной энергии, а постоянно колеблются.

Молекула все время как бы растягивается и сжимается. При этом r_0 – среднее расстояние между ядрами, E^0 – минимальная энергия молекулы с учетом колебания ядер.

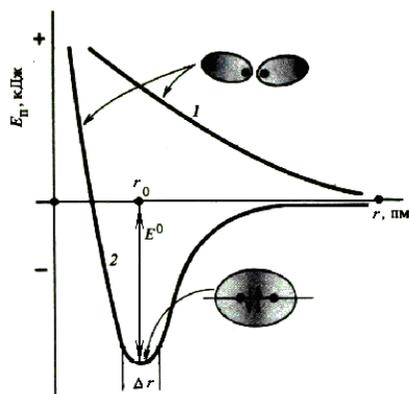


Рис. 5. Графики зависимости потенциальной энергии молекулы, состоящей из 2 атомов водорода, от расстояния между их ядрами

Различают три основных типа химической связи.

1. Ковалентная:

а) неполярная, $E_{\text{связи}} \approx 200\text{--}450$ кДж/моль,

б) полярная, $E_{\text{связи}} \approx 450\text{--}600$ кДж/моль,

в) донорно-акцепторная (разновидность ковалентной связи по механизму образования).

2. Ионная, $E_{\text{связи}} \approx 590\text{--}1050$ кДж/моль.

3. Металлическая, $E_{\text{связи}} \approx 110\text{--}350$ кДж/моль.

При определении типа связи учитываются:

– природа взаимодействующих атомов,

– разность относительных электроотрицательностей ($\Delta\text{ОЭО}$) взаимодействующих атомов.

Существуют условные критерии для оценки типа связи между атомами:

а) ковалентная неполярная – связь между неметаллами, имеющими $0 < \Delta\text{ОЭО} < 0,4$;

б) ковалентная полярная – связь между неметаллами, имеющими $\Delta\text{ОЭО} > 0,4$,

а также между неметаллом и металлом, имеющими

$$0,4 < \Delta\text{ОЭО} < 1,7;$$

в) ионная – связь между неметаллом и металлом, имеющими

$$\Delta\text{ОЭО} \geq 1,7.$$

Сравнительные критерии для оценки типа связи представлены в табл. 11.

Таблица 11

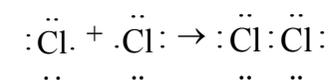
Сравнительные критерии для оценки типа связи

| Природа атомов | Неметалл Неметалл | | Металл Неметалл | |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | $\Delta\text{ОЭО}$ | от 0 до 0,4 | $> 0,4$ | от 0,4 до 1,7 |
| Тип связи | Ковалентная | | | Ионная |
| | неполярная | полярная | | |
| Пример $ \text{ОЭО}_1 - \text{ОЭО}_2 = \Delta\text{ОЭО}$ | H – H $2,1 - 2,1 = 0$ | O – H $3,5 - 2,1 = 1,4$ | Be – Cl $ 1,5 - 3,0 = 1,5$ | Na – Cl $ 0,9 - 3,0 = 2,1$ |

Ковалентная связь

Ковалентная связь – это химическая связь, возникающая при образовании общих электронных пар между двумя атомами в результате объединения валентных электронов реагирующих атомов. Такой механизм образования ковалентной связи предложил Г. Льюис (1916 г.). При этом каждый из двух атомов, вступающих в химическую связь, предоставляет в общее пользование одинаковое количество валентных электронов. Образовавшиеся электронные пары принадлежат одновременно обоим атомам. В итоге на внешних электронных уровнях каждого из взаимодействующих атомов возникает устойчивая восьмиэлектронная оболочка (октет), то есть формируется электронная конфигурация ближайшего инертного газа.

Например, точками показаны электроны, расположенные на внешнем электронном слое атома хлора:



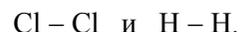
Их семь ($3s^2 3p^5$), один из них ($3p$) – неспаренный. Формулы, в которых изображаются все электроны внешних электронных слоев атомов в виде точек, называют электронными формулами. Каждый

атом хлора, обобществляя с другим атомом связывающую пару электронов, дополняет свой внешний электронный слой до восьми электронов и приобретает устойчивую электронную конфигурацию ближайшего инертного газа – аргона: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Исключение составляет молекула водорода H_2 . Атомы водорода, вступая в химическую связь, формируют электронный слой гелия (He) $1s^2$, содержащий два электрона:



При записи структурных формул молекул принято каждую обобществленную пару электронов показывать одной чертой (валентным штрихом):

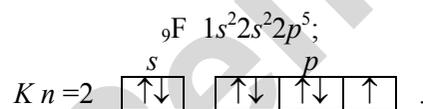


Когда атомы обобществляют две электронные пары, в структурной формуле молекулы между ними показывают две черты ($O = C = O$), если три электронные пары – три черты ($N \equiv N$). Такие связи называются кратными (соответственно: двойная, тройная).

Теория Льюиса в принципе оказалась правильной, но она не объясняла причину образования общих электронных пар и природу сил этой связи. Все это удалось объяснить с позиций квантовой механики: при образовании химической связи между атомами их электронные орбитали перекрываются. В результате в межъядерной области создается повышенная электронная плотность по сравнению с электронной плотностью в изолированных атомах, которая увеличивает электростатическое взаимодействие с ядрами и стягивает тем самым ядра в единую устойчивую систему (образование химической связи).

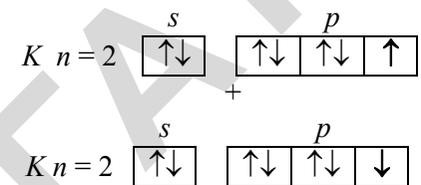
Одним из основных положений современной теории химической связи является понятие спин-валентности. *С точки зрения спин-валентности, общая электронная пара в молекуле может образоваться только в том случае, если эти электроны – неспаренные и имеют антипараллельные спины.*

Это положение можно рассмотреть на примере молекулы F_2 . Электронная формула и электронно-графическая схема атома фтора 9F имеют вид соответственно:



67

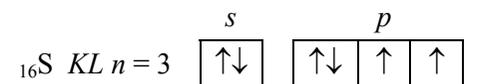
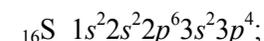
При сближении двух атомов фтора неспаренные электроны с антипараллельными спинами образуют общую электронную пару:



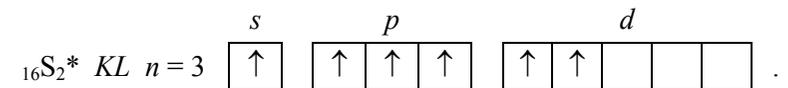
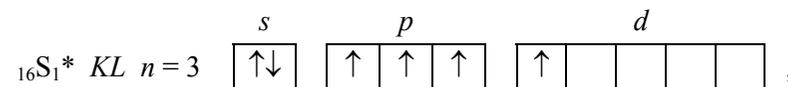
Валентность атомов элементов

Валентность атомов в соединениях с ковалентной связью определяется числом неспаренных электронов на внешнем уровне (спин-валентность) или общих электронных пар (ковалентность). Однако следует заметить, что она не всегда соответствует числу неспаренных электронов в атоме, находящемся в нормальном состоянии. Так, атом серы может проявлять в соединениях валентность 2, 4, 6, хотя неспаренных электронов у него в нормальном состоянии только два. Объясняется это возможностью увеличения числа неспаренных электронов путем возбуждения атома и разьединением одной или нескольких электронных пар за счет энергии, выделяемой при образовании химической связи.

Серя в нормальном состоянии имеет два неспаренных электрона (спин-валентность равна 2):



В возбужденном состоянии спин-валентность равна 4, 6:



68

Характеристики и свойства химической связи

Энергия и длина связи. При сближении двух атомов между ними начинают действовать и возрастают по мере сближения как силы притяжения (взаимодействие ядер с электронами), так и силы отталкивания (взаимодействие между собой как ядер, так и электронов сближающихся атомов). На определенном расстоянии эти силы уравновешиваются. Однако это еще не означает, что образовалась устойчивая химическая связь. Для ее образования необходимо, чтобы энергия новой системы атомов была меньше, чем суммарная энергия двух свободных атомов. Следовательно, необходимо, чтобы при образовании химической связи выделилась энергия. Чем больше энергии выделилось, тем прочнее связь. При этом происходит увеличение электронной плотности между ядрами, то есть электронные облака перекрываются друг другом. Положительно заряженные ядра атомов притягиваются к этой области повышенной электронной плотности. В результате, длина связи – как расстояние между центрами ядер атомов в молекуле – оказывается меньше суммы радиусов атомов.

Например, в молекуле водорода (H_2) расстояние между ядрами атомов водорода (длина связи) составляет 0,074 нм, а величина удвоенного радиуса атома водорода равна 0,106 нм (рис. 6).

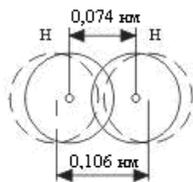


Рис. 6. Длина связи в молекуле водорода

Энергией связи называется количество энергии, которое необходимо затратить на разрыв химической связи в веществе количеством 1 моль в невозбужденном состоянии. Эта величина определяет прочность связи. Единица измерения энергии связи – кДж/моль. Для молекулы водорода (H_2) она составляет 431,4 кДж/моль, для молекулы хлора (Cl_2) – 239,1 кДж/моль.

Насыщаемость и направленность ковалентной связи. Ковалентная связь характеризуется насыщаемостью и направленностью. Насыщаемость ковалентной связи – это способность атомов образовывать ограниченное число химических связей. Это объясняется тем, что

электронные пары, за счет которых объединяются атомы, не могут дополнительно присоединять другие атомы, поэтому молекулы с ковалентными связями имеют строго определенный состав. Насыщаемость определяется валентными возможностями атомов.

Ковалентная связь возникает в направлении максимального перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов и, следовательно, определенным образом ориентирована в пространстве.

Направленность ковалентной связи – это расположение связей в молекуле под определенными углами относительно друг друга (определяет геометрию молекулы, то есть пространственное расположение атомов). Направленность ковалентной связи – одно из важнейших ее свойств, зависящих от типа взаимодействующих электронов и числа атомов. Причина направленности в том, что перекрывание электронных орбиталей возможно только при их определенной взаимной ориентации, обеспечивающей наибольшую электронную плотность в области их перекрывания. Направленность химических связей объясняется различным расположением перекрывающихся электронных облаков в пространстве.

Молекула будет иметь линейную форму (рис. 7), если взаимодействуют (перекрываются) $s-s$, $s-p$ или $p-p$ -электронные облака атомов.

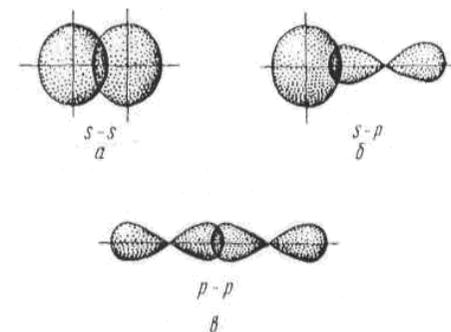


Рис. 7. Линейная форма молекул H_2 (а), HCl (б) и Cl_2 (в)

В этом случае возникает простая одинарная σ -связь – связь, образующаяся при перекрывании электронных облаков вдоль прямой, соединяющей центры атомов. Помимо σ -связей, в молекуле может образовываться и π -связь, то есть связь, возникающая при перекрывании электронных облаков в плоскости, перпендикулярной прямой, соединяющей центры атомов (рис. 8).

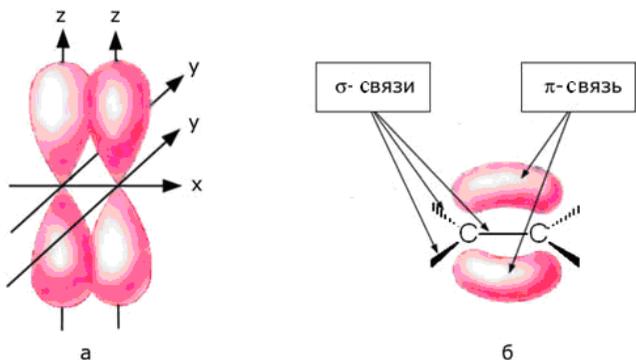


Рис. 8. Схема образования π-связи:
а – перекрывание p_z -орбиталей; б – связи в молекуле этилена

Молекулы с ковалентными связями могут также иметь угловую, пирамидальную и другие формы. Например, молекула сероводорода H_2S имеет угловую форму (рис. 9).

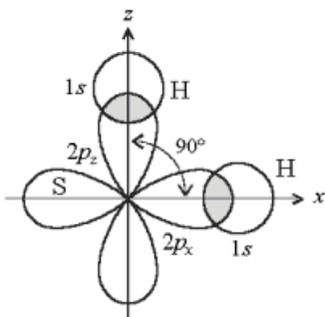
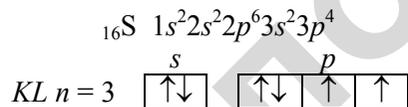


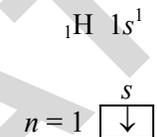
Рис. 9. Угловая форма молекулы H_2S

Молекула H_2S образуется из атома серы и двух атомов водорода. Атом серы имеет два неспаренных (валентных) электрона на p -подуровне:



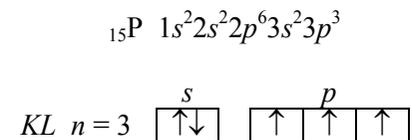
В этом случае две гантелевидные p -орбитали располагаются под прямым углом друг к другу.

Атомы водорода имеют по одному неспаренному $1s$ -электрону:



Две шарообразные s -орбитали атомов водорода частично перекрываются с p -орбиталями атома серы, образуя плоскую молекулу угловой формы. Угол, образованный двумя связями S–H, называется валентным.

Рассмотрим молекулу фосфористого водорода (фосгена) PH_3 , которая имеет пирамидальную форму. Атом фосфора на внешнем электронном уровне имеет три неспаренных (валентных) p -электрона:



При образовании молекулы PH_3 происходит перекрывание трех p -электронных облаков с s -электронными облаками трех атомов водорода в 3 плоскостях, то есть образуется пространственная (объемная) молекула пирамидальной формы (рис. 10).

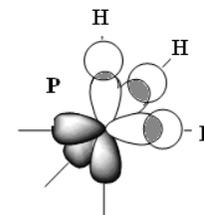


Рис. 10. Пирамидальная форма молекулы PH_3

Гибридизация атомных орбиталей. С исторической точки зрения необходимость введения концепции гибридизации была обусловлена потребностью объяснить такие явления, как направленность химических связей в пространстве и их равноценность, аддитивность ассоциируемых с отдельными связями молекулярных

свойств, а также геометрию молекул. При этом геометрическим аспектам придавалось особое значение.

Для атомов энергия уровней зависит как от главного квантового числа n , так и от орбитального квантового числа l . Если расстояние между уровнями E_{nl} и $E_{n'l'}$ достаточно мало, то в этом случае можно ожидать эффективного смещения атомных орбиталей одного слоя (орбиталей с одинаковым n , но разным l). Возможность гибридизации АО различных слоев представляется сомнительной ввиду большой разности в соответствующих энергиях. Исключение могут представлять атомы переходных металлов, в которых энергии $(n-1)d$ -орбиталей сопоставимы с энергиями ns - и np -орбиталей.

Некоторые атомы в результате образования химической связи переходят в возбужденное состояние. Энергия, выделяемая атомом при образовании связи, затрачивается на его возбуждение. При этом появляется дополнительное число неспаренных электронов, и атом может образовывать больше связей. Именно в возбужденном состоянии атома, при образовании химической связи молекулы, и происходит гибридизация атомных орбиталей.

Гибридизация атомных орбиталей – это процесс смешивания (взаимодействия) АО различного типа, в результате которого образуются одинаковые по форме и энергии гибридные орбитали. В итоге связи в молекуле становятся равноценными.

Рассмотрим несколько примеров гибридизации АО для некоторых молекул.

1. *sp-гибридизация*: гибридизуется одна s -орбиталь и одна p -орбиталь. Образуются две гибридные sp -АО (рис. 11).

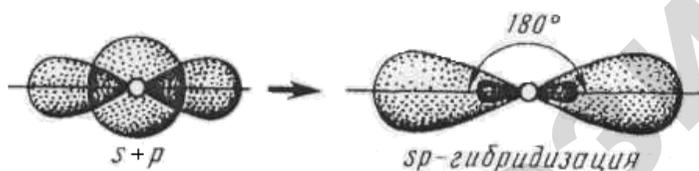
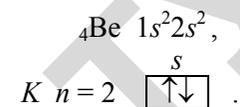
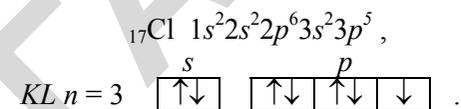


Рис. 11. Схема sp -гибридизации

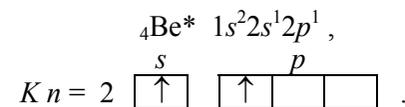
Такой тип гибридизации наблюдается, например, при образовании молекулы хлорида бериллия BeCl_2 . Для бериллия в нормальном состоянии электронная формула и электронно-графическая схема имеют вид:



Для атома хлора в нормальном состоянии



В возбужденном состоянии для атома бериллия электронная формула и электронно-графическая схема имеют вид:



В итоге для ${}_4\text{Be}^*$, комбинация одной $2s$ - и одной $2p$ -орбитали приводит к образованию двух идентичных по форме и энергии sp -орбиталей. Энергия, затраченная на возбуждение атома и гибридизацию орбиталей, компенсируется энергией, которая выделяется при образовании химических связей.

При образовании молекулы BeCl_2 происходит частичное перекрывание двух гибридных sp -орбиталей атома бериллия с $3p$ -орбиталями двух атомов хлора. Форма молекулы линейная (угол между связями 180°). Образование химических связей в молекуле BeCl_2 схематически показано на рис. 12.

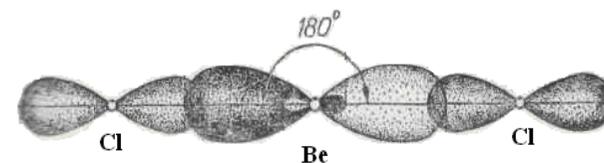
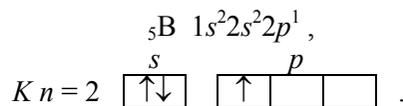
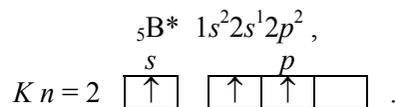


Рис. 12. Образование химических связей в молекуле BeCl_2

2. *sp^2 -гибридизацию* рассмотрим на примере образования молекулы хлорида бора BCl_3 . Атом бора в нормальном состоянии:



Атом бора в возбужденном состоянии:



Одна $2s$ -орбиталь и две $2p$ -орбитали атома бора в возбужденном состоянии претерпевают sp^2 -гибридизацию (рис. 13).

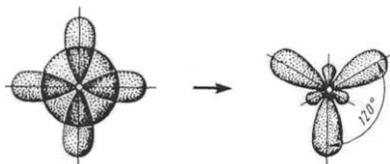


Рис. 13. Схема sp^2 -гибридизации

При образовании молекулы BCl_3 происходит перекрывание трех гибридных sp^2 -орбиталей атома бора с $3p$ -орбиталями трех атомов хлора. Форма молекулы – плоская, треугольная, угол между связями – 120° (рис. 14).

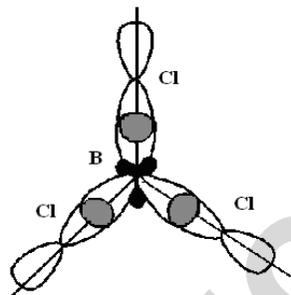
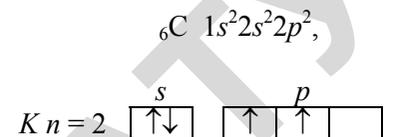
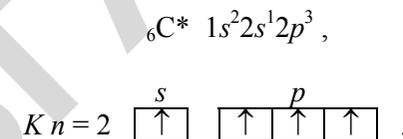


Рис. 14. Образование химических связей в молекуле BCl_3

3. sp^3 -гибридизацию рассмотрим на примере образования молекулы метана CH_4 . Электронная формула и электронно-графическая схема атома углерода в нормальном состоянии:



В возбужденном состоянии



Одна $2s$ -орбиталь и три $2p$ -орбитали атома углерода в возбужденном состоянии претерпевают sp^3 -гибридизацию (рис. 15).

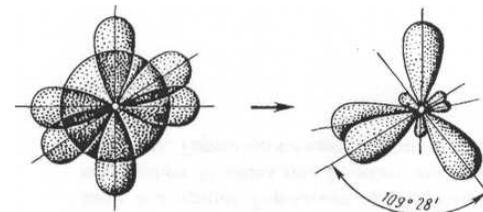


Рис. 15. Схема sp^3 -гибридизации

При образовании молекулы CH_4 происходит перекрывание четырех гибридных sp^3 -орбиталей атома углерода в возбужденном состоянии с $1s$ -орбиталями четырех атомов водорода. Форма молекулы – объемная в виде тетраэдра, угол между связями – $109^\circ 28'$ (рис. 16).

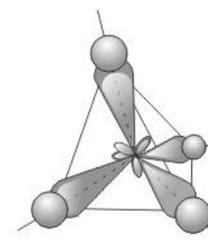


Рис. 16. Образование химических связей в молекуле CH_4

Полярность связи. Расположение общей электронной пары (участка повышенной электронной плотности) в пространстве зависит от природы атомов, образующих химическую связь. Если атомы обладают одинаковой ОЭО, электронная плотность распределяется симметрично по отношению к ядрам обоих атомов. Такая связь называется неполярной, например, в молекулах H_2 , Cl_2 , O_2 и пр. Если атомы отличаются друг от друга по значениям ОЭО, то происходит смещение электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома. На одном атоме появляется избыток электронной плотности (« $-$ »), на другом – недостаток (« $+$ »), то есть на атомах возникают эффективные заряды δ^- и δ^+ (рис. 17):

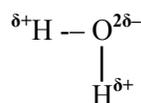


Рис. 17. Схема образования эффективных зарядов на атомах в молекуле воды

При этом возникает диполь – система, в которой имеются два равных по величине и противоположных по знаку заряда δ , расположенных на определенном расстоянии l друг от друга. Такая связь называется полярной. Она характерна для таких молекул, как HCl , HI , H_2O , H_2S и пр.

Полярность химической связи – характеристика химической связи, показывающая изменение распределения электронной плотности в пространстве вокруг ядер в сравнении с распределением электронной плотности в образующих данную связь нейтральных атомов.

Количественной мерой полярности химической связи служит электрический дипольный момент ($\vec{\mu}$), который определяется как произведение эффективного заряда (δ), находящегося на каждом конце диполя, на расстояние (\vec{l}) между центрами зарядов: $\vec{\mu} = \delta \vec{l}$. Единицей измерения дипольного момента является Дебай (Кл·м). Дипольный момент химической связи (полярность связи) является векторной величиной и характеризуется направленностью. Дипольный момент принято считать направленным от отрицательного конца диполя к положительному.

Дипольный момент молекулы представляет собой векторную сумму дипольных моментов всех связей. Для двухатомных молекул понятия «полярность связи» и «полярность молекул» совпадают, чего нельзя сказать о многоатомных молекулах.

Многоатомные молекулы, имеющие полярные связи, не всегда являются полярными (может быть компенсация дипольных моментов связей). На рис. 18 представлены схемы дипольных моментов для трехатомных молекул типа AB_2 .

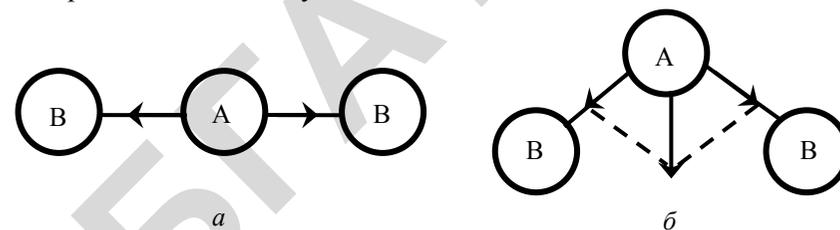


Рис. 18. Схемы дипольных моментов для молекул типа AB_2 различных видов строения: а – линейное, б – угловое

Если связи направлены так, что их полярности взаимно компенсируются (рис. 18, а), то молекула, как целое, не обладает дипольным моментом ($\vec{\mu} = 0$). Подобная ситуация наблюдается для линейной молекулы CO_2 ($O = C = O$; $\vec{\mu}_{C=O} = 9 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; $\vec{\mu}_{CO_2} = 0$).

В молекуле воды также имеются две одинаковые $O-H$ полярные связи, но они расположены под углом (рис. 19).

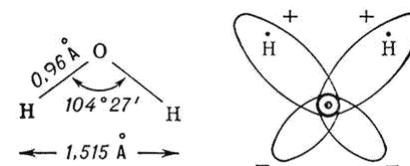


Рис. 19. Строение молекулы воды

Их полярности не компенсируются (см. рис. 18, б), и сама молекула также является полярной. Дипольный момент молекулы воды отличен от нуля и равен векторной сумме дипольных моментов связей $O-H$.

Механизмы образования ковалентной связи. Известны 2 механизма образования ковалентной связи (общих электронных пар): обменный и донорно-акцепторный.

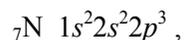
Обменный механизм – это механизм, при котором каждый атом предоставляет для образования связи свои неспаренные электроны. Обменный механизм объясняет образование ковалентной химической связи участием в ней двух электронов с антипараллельными спинами (по одному от каждого атома).

Донорно-акцепторный – это механизм, предполагающий образование ковалентной донорно-акцепторной (координационной) связи, возникающей между двумя атомами за счет неподеленной электронной пары одного из них (донора) и вакантной свободной орбитали другого (акцептора).

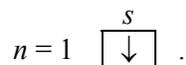
В качестве примера образования донорно-акцепторной связи рассмотрим механизм образования иона аммония NH_4^+ :



Атом азота имеет на внешнем энергетическом уровне 5 электронов, из них 3 – неспаренных:



Атом водорода имеет один неспаренный электрон:



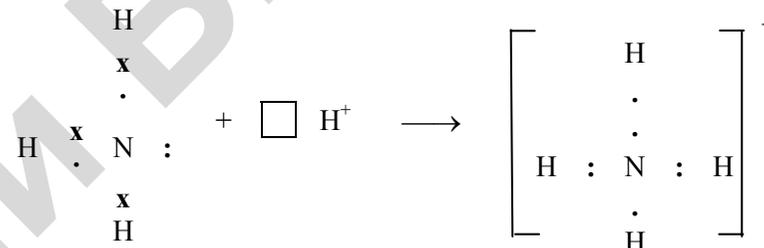
В молекуле аммиака NH_3 – три полярных ковалентных связи, на образование которых каждый атом водорода дает по одному неспаренному электрону (электроны атомов водорода обозначены символом (x), а электроны атома азота изображены точками). При этом у атома азота на внешнем электронном слое остается еще два спаренных электрона, так называемая неподеленная пара электронов:



У иона водорода свободна (не заполнена) одна s-орбиталь, что можно обозначить так:



При взаимодействии молекулы аммиака с ионом водорода атом азота (донор) поставляет свою неподеленную электронную пару на свободную орбиталь иона водорода (акцептор). Схематически этот процесс можно изобразить следующим образом:



Азот в ионе аммония имеет спин-валентность, равную 3, а ковалентность (насыщаемость) равна 4.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи характерен для комплексных соединений.

Комплексные соединения

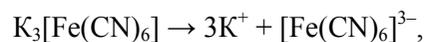
Комплексные соединения составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ. К ним принадлежат многие металлоорганические соединения, соединения, играющие большую роль в физиологических и биохимических процессах: витамин B_{12} , гемоглобин, хлорофилл и пр. Эти соединения широко применяются в аналитической химии, при извлечении драгоценных металлов из руд, в химическом анализе для обнаружения и разделения веществ, весьма сходных по своим свойствам, например, лантаноидов и актиноидов, а также в качестве катализаторов и дезактиваторов радионуклидов. Они являются источником микроэлементов для растений.

Свойства и строение комплексных соединений объясняет координационная теория, предложенная А. Вернером. Согласно координационной теории, центр молекулы любого комплексного соединения занимает *ион-комплексобразователь*, или *центральный ион*.

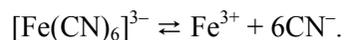
Как правило, в роли центрального иона выступает положительный ион металла, в электронных оболочках которого имеются свободные орбитали, и поэтому он может быть акцептором электронных пар. Вокруг него координируются противоположно заряженные ионы или электронейтральные молекулы, называемые *лигандами*, имеющие атомы с неподеленными парами электронов (N, S, P, O и др.) и выступающие в роли доноров. Число лигандов, окружающих центральный ион, называется *координационным числом*. Степень окисления (заряд) центрального иона обычно меньше, чем координационное число. Центральный ион и лиганды образуют *внутреннюю координационную сферу (комплексный ион)*, которую в химической формуле комплексного соединения принято заключать в квадратные скобки. Заряд внутренней координационной сферы равен алгебраической сумме зарядов центрального иона и всех лигандов. Внутренняя координационная сфера комплекса сохраняет свою стабильность при растворении.

Ионы, которые не входят в состав внутренней координационной сферы, образуют *внешнюю координационную сферу*, заряд которой нейтрализует заряд внутренней сферы. Между внутренней сферой и ионами внешней сферы существует ионная связь. Ионы, находящиеся во внешней сфере, в растворах легко отделяются.

Диссоциация комплексного соединения на ионы внешней координационной сферы и комплексный ион происходит легко (сильный электролит):



а комплексный ион диссоциирует как слабый электролит:



Ион Fe^{3+} является ионом-комплексообразователем. Ионы циано- (CN^-) являются лигандами, а их число 6 – координационным числом.

Диссоциация комплексного иона характеризуется константой равновесия, называемой «константа нестойкости» комплексного соединения:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}.$$

Чем меньше величина константы нестойкости, тем устойчивее (прочнее) комплексный ион.

Название комплексного соединения составляют следующим образом: первым указывают анион (в именительном падеже), а затем катион (в родительном падеже). В скобках римской цифрой указывают степень окисления центрального атома. Например, $K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (III) калия или $[Ag(NH_3)_2]Cl$ – хлорид диаминсеребра (I).

Ионная связь

Ионная связь – результат электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов, обладающих обособленными друг от друга электронными оболочками (Cs^+F^- , Na^+Cl^- и т. п.).

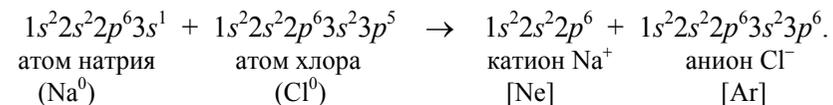
Ионная связь является предельным случаем ковалентной полярной химической связи. Она характерна для соединений типичных металлов с наиболее типичными неметаллами (K^+Cl^- ; Na^+F^- ; $Ca^{2+}O^{2-}$), для атомов которых электроотрицательности различаются очень сильно.

Образование ионной связи на примере ионного соединения $NaCl$ можно выразить следующей схемой:



Сущность процесса образования ионной связи сводится к тому, что натрий, имеющий низкую относительную электроотрицательность ($OЭO_{Na} = 0,9$) и отличающийся высокими восстановительными свойствами, отдает свой электрон хлору, при этом превращается в положительно заряженный ион (катион) Na^+ . Хлор, имеющий высокую относительную электроотрицательность ($OЭO_{Cl} = 3,0$) и обладающий ярко выраженными окислительными свойствами, принимает электрон и превращается в отрицательно заряженный ион (анион) Cl^- . В результате электростатического взаимодействия ионов Na^+ и Cl^- образуется соединение $NaCl$ ионного типа. Условно принято, что при $\Delta OЭO > 1,7$ связь считается ионной.

Механизм образования такой связи с точки зрения электронной структуры атомов сводится к формированию электронных оболочек ближайших инертных газов. Катион натрия приобретает электронную конфигурацию неона (Ne), а анион хлора – аргона (Ar):



Вещества с ионной связью имеют кристаллическую решетку ионного типа, в узлах которой находятся положительные и отрицательные ионы, чередующиеся друг с другом.

Однако полный переход электронов от одного атома к другому никогда не происходит, то есть 100%-й ионной связи не бывает. Даже в таком «идеальном» ионном соединении, как фторид франция (FrF), связь носит ионный характер лишь на 93–94 %.

Следовательно, при объяснении механизма образования ионной связи правильнее говорить не о передаче, а об очень сильном смещении электронов в сторону более электроотрицательного атома. Для ионной связи эффективный заряд (δ) близок к 1, но не равен ей. В ионном соединении NaCl, например, $\delta_{Cl} = -0,8$, $\delta_{Na} = +0,8$ заряда электрона. Степень ионности составляет 80 %.

Характерными признаками ионной связи являются ненаправленность и ненасыщаемость. Отсутствие направленности объясняется сферической формой электрического поля иона, который по этой причине может притягивать ионы противоположного знака по любому направлению. Ненасыщаемость ионной связи обуславливается тем, что разноименно заряженные ионы, притягиваясь друг к другу, сохраняют способность к электростатическому взаимодействию с другими ионами.

Металлическая связь

Металлическая связь – это связь между положительными ионами в кристалле металла, которую осуществляют обобществленные валентные электроны («электронный газ»).

Атомы металлов отличаются от атомов других элементов тем, что сравнительно слабо удерживают свои внешние электроны. Поэтому в кристаллической решетке металла эти электроны покидают свои атомы, превращая их в положительно заряженные ионы. «Обобществленные» электроны передвигаются в кристалле между катионами и удерживают их вместе. Межатомные расстояния в металлах больше, чем в их соединениях с ковалентной связью. Такая связь существует не только в твердых кристаллах металлов, но и в расплавах, и в аморфном состоянии. Она и называется металлической.

В узлах кристаллической решетки металла находятся положительно заряженные ионы (катионы). В промежутках между ними располагаются свободные электроны. Они образуют своеобразный подвижный «электронный газ», так как не закреплены за отдельными катионами (рис. 20).

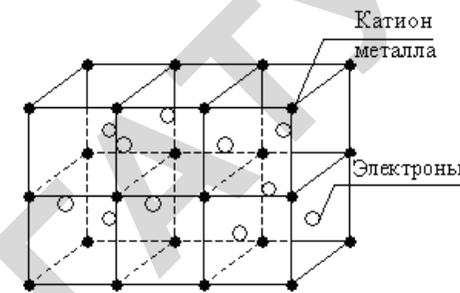
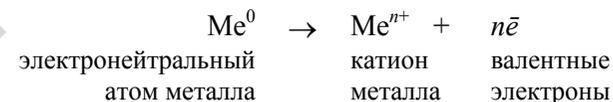


Рис. 20. Схема металлической решетки

Такая структура обусловлена способностью атомов металла обратимо превращаться в катионы за счет отрыва электронов:



Катионы снова стремятся притянуть к себе движущиеся электроны. Одновременно с этим другие атомы металла отдают свои электроны, таким образом, внутри металла постоянно циркулирует «электронный газ», который прочно связывает между собой все атомы металла. Электроны играют роль цемента, который скрепляет одноименно заряженные ионы металла в кристаллической решетке, придавая ей прочность. С другой стороны, электроны достаточно сильно удерживаются катионами металла и не могут свободно покинуть решетку.

Металлическая связь не имеет направленности и является ненасыщенной. Особенности металлической связи обуславливают целый ряд специфических свойств металлов. К ним относятся: высокая электро- и теплопроводность, пластичность, своеобразный металлический блеск, отражательная способность, восстановительная активность и т. п.

Исследования показали, что в чистом виде металлическая связь характерна лишь для щелочных и щелочноземельных металлов. Для других металлов, и особенно переходных, часть валентных электронов локализована, то есть осуществляет ковалентные связи между соседними атомами.

Водородная связь

Водородная связь (Н-связь) – это связь между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы или отдельной части молекулы и электроотрицательно поляризованным атомом (F, O, N) другой молекулы (межмолекулярная Н-связь) или другой части молекулы (внутримолекулярная Н-связь). Она менее прочна ($E_{\text{связи}} \approx 11\text{--}30$ кДж/моль), чем обычная ковалентная связь, и разрывается уже при нагревании. Для образования водородной связи необходимо наличие в одной молекуле связи атома Н с электроотрицательными атомами F, O, N.

В основе механизма образования водородной связи лежит как электростатическое взаимодействие диполей, так и донорно-акцепторное взаимодействие положительно поляризованного атома водорода одной молекулы и неподеленной электронной пары электроотрицательного атома другой молекулы:



где точками обозначена водородная связь;

□ – атом элемента (F, O, N).

Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры. Следовательно, она характерна, прежде всего, для соединений водорода с фтором, кислородом и азотом. Водородная связь графически обозначается тремя точками.

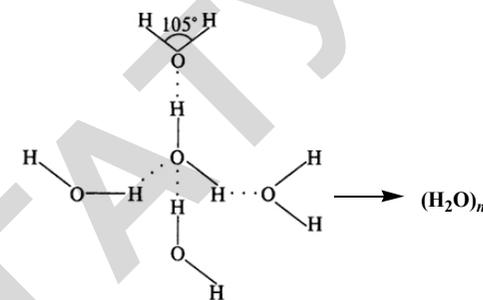
Свойство водородной связи – направленность, что свидетельствует о ее сходстве с ковалентной связью.

Возникновение водородной связи приводит к ассоциации молекул, то есть к их объединению в димеры или полимеры.

Например, наиболее прочная водородная связь возникает между молекулами фтороводорода, при этом образуется полимерная структура HF:



Водородная связь между молекулами воды приводит к их ассоциации:



Водородная связь весьма распространена и играет важную роль в процессах кристаллизации, растворения, сольватации (гидратации), электролитической диссоциации и пр. Она определяет ажурную структуру, рыхлость и небольшую плотность льда. Объясняет аномалию поведения фтороводородной кислоты (HF), которая, в отличие от ее аналогов HCl, HBr, HI, является слабой кислотой ($K_{\text{к}} = 7,2 \cdot 10^{-4}$).

Большое значение имеет водородная связь и в химии органических соединений, полимеров, белков. Сотни водородных мостиков, например, скручивают молекулу белка и придают ей прочность.

Межмолекулярные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса)

Отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов являются результатом того, что между молекулами существуют взаимодействия, несмотря на то, что молекулы в целом электронейтральны. Их принято называть *межмолекулярными взаимодействиями* (ММВ), то есть взаимодействиями между молекулами, не сопровождающимися дополнительным перекрыванием электронной плотности (образованием новых химических связей). Понятие о ММВ было введено голландским ученым Ван-дер-Ваальсом, поэтому такие взаимодействия между нейтральными молекулами называют еще *ван-дер-ваальсовыми силами*. Они имеют электростатическую природу, а энергия ММВ на 1–2 порядка ниже энергии химической связи.

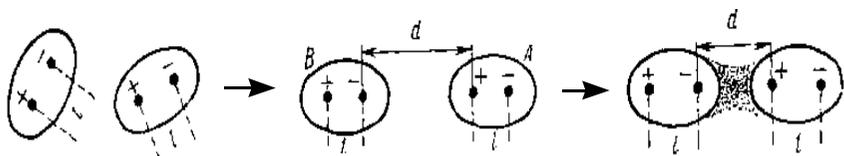
Ван-дер-ваальсовы силы зависят прежде всего от расстояния между центрами взаимодействующих молекул. На больших расстояниях эти силы ничтожно малы. Например, в газах при нормальном давлении они почти полностью отсутствуют. В газах, находящихся под высоким давлением, силы межмолекулярного взаимодействия уже следует учитывать.

Ван-дер-ваальсовы силы обусловлены полярностью (наличием дипольного момента) и поляризуемостью (способностью изменять полярность под действием внешнего электрического поля) молекул.

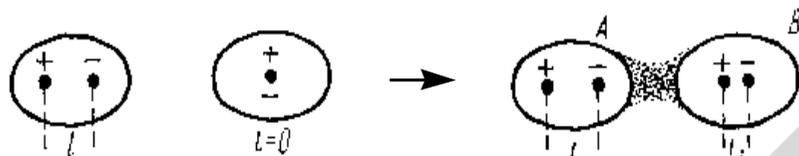
Различают следующие три вида ММВ:

- ориентационное, $E_{\text{связи}} \approx 40$ кДж/моль,
- индукционное, $E_{\text{связи}} \approx 20$ кДж/моль,
- дисперсионное, $E_{\text{связи}} \approx 2$ кДж/моль.

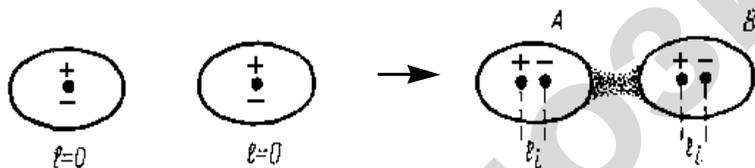
Ориентационное ММВ (рис. 21, а) реализуется между полярными (дипольными) молекулами, а величина такого взаимодействия зависит от взаимной ориентации молекулярных диполей. При этом происходит деформация (увеличение полярности) молекул за счет действия ван-дер-ваальсовых сил. Чем полярнее молекулы, тем больше энергия ориентационного ММВ.



а



б



в

Рис. 21. Типы межмолекулярных взаимодействий:
а – ориентационное; б – индукционное; в – дисперсионное

Индукционное ММВ (рис. 21, б) реализуется при взаимодействии полярной молекулы с неполярной, когда последняя поляризуется (деформируется) и в ней индуцируется наведенный дипольный момент (μ). Неполярная молекула становится индуцированно-полярной.

Дисперсионное ММВ (рис. 21, в) реализуется между двумя неполярными молекулами. Для неполярных молекул дипольный момент (μ) равен нулю. Но в одной из молекул на мгновение может возникнуть незначительный дипольный момент вследствие ничтожно малого пульсирующего изменения плотности электронного облака внутри молекулы. Он оказывает индуцирующее действие на другую молекулу. Мгновенные диполи «расшатывают» (деформируют) молекулы и делают их кратковременно полярными. На этом виде взаимодействия основан процесс сжижения благородных и двухатомных газов, молекулы которых не имеют дипольного момента. Следует заметить, что для реальных молекул установить какой-либо единственный вид ММВ не представляется возможным. Практически проявляются в определенной степени все три вида ММВ.

Ван-дер-ваальсовы силы имеют большое практическое значение. Они оказывают значительное влияние на скорость химических реакций, кристаллизацию веществ, адсорбцию и другие процессы. Они обуславливают то или иное агрегатное состояние вещества при изменении физических условий. Так, в ряду галогенов возрастание сил ММВ приводит к изменению агрегатного состояния веществ:



Агрегатные состояния вещества

Кристаллическое состояние вещества. Большинство твердых веществ имеет кристаллическое состояние, для которого характерно строго определенное расположение частиц (атомов, ионов, молекул) во всем объеме кристалла. Кристаллы представляют собой твердые вещества, имеющие форму правильных симметричных многогранников. *Кристаллическая решетка – трехмерный план расположения частиц в пространстве, полученный путем соединения частиц.* Элементарная ячейка кристалла – это повторяющееся пространственное расположение частиц во всех направлениях в кристалле. Вершины элементарной ячейки, в которых располагаются частицы, называются узлами кристаллической

решетки. Кристаллы характеризуются симметрией в расположении частиц, которая выражается наличием трех элементов симметрии – центра, оси и плоскости симметрии.

Свойства и классификация кристаллических форм. Кристаллические вещества, наряду с упорядоченностью структуры, отличаются постоянством температуры плавления и анизотропией. Под анизотропией понимают неодинаковость свойств (механической прочности, теплопроводности, электропроводности и пр.) по различным направлениям в кристалле. Анизотропия, например, механической прочности в кристаллах графита и слюды приводит к их послойному раскалыванию на пластинки (явление спайности). Отличительной особенностью кристаллов является также наличие плоских граней, образующихся при росте кристаллов. Причем форма граней в зависимости от условий кристаллизации может значительно изменяться, а углы, под которыми грани сходятся в кристалле, остаются постоянными (закон постоянства граничных углов). Для кварца, например, этот угол составляет $38^{\circ}13'$.

Для классификации кристаллических форм по соотношению элементов симметрии (плоскость, ось и центр симметрии) необходимо знать эти понятия.

Плоскость симметрии делит кристалл на две равные части, одна из которых является зеркальным отображением другой в данной плоскости.

Под *осью симметрии* понимают линию, при вращении вокруг которой кристалл некоторое число раз (порядок оси симметрии) совмещается сам с собой.

Центр симметрии – точка внутри кристалла, в которой пересекаются и делятся пополам линии, соединяющие одинаковые элементы ограничения кристалла (грани, ребра, углы).

В зависимости от пространственной симметрии, все кристаллические решетки подразделяются на 7 кристаллических систем. По форме элементарной ячейки они могут быть разбиты на 6 сингоний: кубическую, гексагональную, тетрагональную, ромбическую, моноклинную и триклинную (рис. 22).

В простой кубической системе (рис. 22, а) все оси симметрии равны и взаимно перпендикулярны. В виде такой решетки кристаллизуются многие металлы, алмаз, соли (CaF_2 , NaCl , KCl) и другие (около 8 % веществ).

В простой тетрагональной системе (рис. 22, б) две оси в горизонтальной плоскости равны, третья не равна им. Все оси перпендикулярны. Такой тип решетки характерен для некоторых оксидов (TiO_2 , SnO_2), солей, металлов (Sn) (около 5 % веществ).

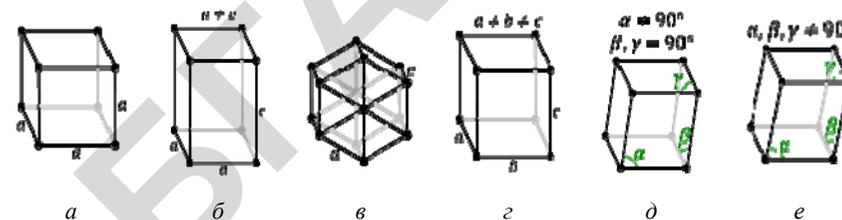


Рис. 22. Виды кристаллических решеток:

а – кубическая простая; б – тетрагональная простая; в – гексагональная; г – ромбическая; д – моноклинная простая; е – триклинная

В гексагональной системе (рис. 22, в) три горизонтальные оси равны и пересекаются под углом 60° , четвертая ось не равна и перпендикулярна к ним. Около 7 % известных кристаллов кристаллизуются в таком типе решеток: металлы (Mg, Zn), оксиды (SiO_2), соли (HgS), вода и пр.

В ромбической системе (рис. 22, г) все оси не равны и взаимно перпендикулярны. Кристаллизуются: сера, соли (BaSO_4 , PbSO_4 , K_2SO_4 , KNO_3) и пр. (около 28 % от общего количества кристаллов).

В моноклинной системе (рис. 22, д) все оси не равны. Две оси перпендикулярны, третья – наклонна к плоскости, образуемой ими, оставаясь при этом перпендикулярной к одной из первых двух осей. Кристаллизуются: сера, сахар, соли ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KClO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и прочие вещества (около 42 %).

В триклинной системе (рис. 22, е) все оси не равны и пересекаются под разными углами. Кристаллизуются соли: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и другие (10 % известных кристаллов).

По характеру частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и типу их взаимодействия (химической связи) кристаллы делятся на атомные, молекулярные, ионные и металлические (табл. 12).

Таблица 12

Классификация кристаллов по типу химической связи

| Тип кристалла | Структурные частицы | Связь и силы, действующие между частицами | Свойства | Примеры |
|---------------|----------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Атомный | Атомы | Дисперсионные ван-дер-ваальсовы силы | Мягкость, низкая температура плавления, низкие тепло- и электропроводность | Благородные газы: Ar, Kr |
| Молекулярный | Полярные или неполярные молекулы | Ван-дер-ваальсовы силы, водородная связь | Мягкость, малая механическая прочность, большая летучесть, низкая температура плавления, низкая тепло- и электропроводность | Сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$, «сухой» лед (CO_2), лед (H_2O) |
| Ионный | Катионы, анионы | Электростатическое притяжение | Твердость, хрупкость, небольшая летучесть, высокая температура плавления, низкая тепло- и электропроводность | Типичные соли, например, NaCl, CsF, $Ca(NO_3)_2$ |
| Металлический | Катионы, электроны | Металлическая связь | Степень твердости самая различная, температура плавления от низкой до очень высокой, высокие тепло- и электропроводность, ковкость и пластичность | Все металлы (Cu, Fe, Al и пр.) |

Вопросы для самоконтроля:

1. Какие типы связей существуют между атомами?
2. Какова природа химической связи?
3. Какая связь называется ковалентной?
4. Чем отличаются обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной связи?
5. Каким соединениям присущ донорно-акцепторный механизм?
6. Каково строение комплексного соединения?

7. Что такое «энергия химической связи» и «длина химической связи»?

8. Что определяет насыщенность химической связи?

9. Какое свойство химической связи определяет форму молекулы?

10. Что такое «валентность» с позиции метода валентных связей?

11. Каким элементам свойственна sp -гибридизация, какая форма молекулы при этом образуется?

12. Каким элементам свойственна sp^2 -гибридизация, какая форма молекулы при этом образуется?

13. Каким элементам свойственна sp^3 -гибридизация, какая форма молекулы при этом образуется?

14. Чем отличаются σ - и π -связи?

15. При каких условиях возникает полярная ковалентная связь?

16. Что характеризует дипольный момент?

17. Почему полярность связи не всегда является условием полярности молекулы?

18. При каких условиях возникает ионная связь?

19. Какова природа ионной связи?

20. Какая связь характерна для металлов, какие свойства она им придает?

21. Какова природа сил межмолекулярного взаимодействия?

22. Между какими молекулами возникает водородная связь?

23. Какое влияние на свойства веществ оказывает водородная связь?

24. Между какими молекулами возникают ориентационные взаимодействия?

25. Между какими молекулами возникают индукционные взаимодействия?

26. Между какими молекулами возникают дисперсионные взаимодействия?

27. Как классифицируют кристаллические вещества?

28. Какими свойствами обладают атомные, молекулярные, ионные и металлические кристаллы?

Тема 1.5. Энергетика химических процессов

План:

1. Физическая сущность энергетических эффектов химических реакций.

2. Внутренняя энергия и энтальпия:
– энтальпия образования вещества;

– энергетические эффекты при фазовых переходах.

3. Термохимические законы. Изменение энтальпии системы в различных процессах.

4. Понятие об энтропии. Изменение энтропии в химических процессах и фазовых переходах.

5. Энергия Гиббса и ее изменение в химических процессах. Направленность химических процессов.

Научно-теоретический материал

Система, ее параметры и функции

Превращения одних видов энергии и работы в другие изучает наука термодинамика. *Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты химических процессов, направление и пределы их самопроизвольного протекания.*

Совокупность веществ, находящихся во взаимодействии, мысленно или реально выделенная из окружающей среды, называется *системой*. Примерами систем могут быть различные объекты: атом водорода (система из ядра и электрона), водный раствор различных солей, смесь газов над поверхностью катализатора в химической реакции и пр.

В зависимости от характера взаимодействия системы с окружающей средой различают открытые, закрытые и изолированные системы. Открытой называется такая система, которая может обмениваться энергией и массой с окружающей средой. Закрытой называется такая система, которая может обмениваться с окружающей средой только энергией. Изолированной называется такая система постоянного объема, в которой не происходит обмена с окружающей средой ни массой, ни энергией.

Состояние системы определяется ее параметрами. В химической термодинамике рассматриваются только системы, в которых отсутствуют направленные потоки теплоты, концентрации, давления – системы, находящиеся в термодинамическом равновесии. Тогда в качестве термодинамических параметров принимают температуру (T), давление (p), объем (V) и концентрацию (C).

Набор параметров (p , V , T) называется состоянием системы. Изменение состояния системы называется процессом. Различают следующие процессы:

– изохорный (постоянный объем);

– изобарный (постоянное давление);

– изотермический (постоянная температура);

– адиабатический (без изменения теплоты: $\Delta Q = 0$).

Процесс, конечно, не может находиться в положении равновесия, но если процесс идет так медленно, что после каждого небольшого изменения параметров система успевает достичь термодинамического равновесия, то можно считать процесс «почти равновесным». Такие процессы называются квазистатическими. К ним применимы все законы, описывающие равновесные системы. Можно показать, что равновесные процессы обратимы, что система может возвратиться в начальное состояние тем же путем. Понятие обратимого процесса будет важно при введении понятия энтропии.

Изменение отдельных свойств системы определяется только значениями параметров в конечном и исходном состояниях системы, которые не зависят от того, как были достигнуты исходное и конечное состояния. Такие свойства однозначно характеризуют систему и называются характеристическими функциями состояния системы.

Внутренняя энергия. Энтальпия. Химические реакции протекают с выделением или поглощением энергии, в основном, в виде теплоты. Вещества в скрытой форме обладают определенной энергией. *Форма энергии, скрытая в веществах и частично освобождающаяся при химических, а также при некоторых физических процессах, называется внутренней энергией вещества* (например, при конденсации пара в жидкость или при кристаллизации жидкости). Внутренняя энергия U вещества (или системы) – это кинетическая и потенциальная энергия всех частиц, составляющих вещество (или систему), за вычетом потенциальной и кинетической энергии вещества (системы) как целого. Кинетическая энергия – это сумма кинетических энергий поступательного, колебательного и вращательного движения частиц. Потенциальная энергия обусловлена силами притяжения и отталкивания (ядерными, электромагнитными, гравитационными и т. п.), действующими между частицами. Внутренняя энергия системы зависит от природы вещества ее компонентов, массы и параметров состояния системы. Ее нельзя измерить. Она представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты. Однако можно определить ее изменение ΔU при переходе из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_2 и U_1 – внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях соответственно.

Изменение внутренней энергии (ΔU) не зависит от способа проведения процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы, то есть U является функцией состояния (первый закон термодинамики). Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью работы и теплоты, так как система может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией в форме теплоты Q и работы A .

Теплота Q представляет собой количественную меру хаотического движения частиц данной системы или вещества. Энергия более нагретого вещества в форме теплоты передается менее нагретому веществу. При этом не происходит переноса вещества от одной системы к другой.

Работа A является количественной мерой направленного движения частиц, мерой энергии, передаваемой от одной системы к другой за счет перемещения вещества от одной системы к другой под действием тех или иных сил, например, гравитационных.

Теплота и работа измеряются в джоулях (Дж), килоджоулях (кДж), мегаджоулях (МДж). Положительной ($A > 0$) считается работа, совершаемая системой против действия внешних сил, и теплота ($Q > 0$), подводимая к системе. Иначе говоря, положительной в термодинамике считается работа, выполненная системой. Если перед работой стоит знак «минус», это означает, что работа выполняется над системой. Если теплота поглощается системой, величина Q берется со знаком «плюс». Знак «минус» означает, что теплота отдается системой. В отличие от внутренней энергии, работа и теплота зависят от способа проведения процесса – являются функциями процесса.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает первый закон термодинамики:

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

Выражение означает, что теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы, совершаемой против действия внешних сил.

Первый закон термодинамики является формой выражения закона сохранения энергии: *энергия не может ни создаваться, ни исчезать, но может превращаться из одной формы в другую.*

Работу A можно разделить на два слагаемых: работу расширения $p\Delta V$ ($p = \text{const}$) и другие виды работ A' , кроме работы расширения:

$$A = A' + p\Delta V,$$

где p – внешнее давление;

ΔV – изменение объема ($\Delta V = V_2 - V_1$), где V_2 – объем продуктов реакции; V_1 – объем исходных веществ.

Соответственно, первый закон термодинамики при постоянном давлении запишется в виде:

$$Q_p = \Delta U + A' + p\Delta V.$$

Если на систему не действуют никакие другие силы, кроме постоянного давления, то есть при протекании химического процесса единственным видом работы является работа расширения, то $A' = 0$.

В этом случае выражение будет иметь вид:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V.$$

Подставив в это уравнение выражения для $\Delta U = U_2 - U_1$ и $\Delta V = V_2 - V_1$ получим

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

Характеристическая функция $U + pV = H$ называется энтальпией системы. Это одна из термодинамических функций, характеризующих систему, находящуюся при постоянном давлении. С учетом данной функции:

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

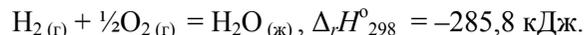
Как видно из уравнения, в случае изобарного процесса ($p = \text{const}$), теплота, подведенная к системе, равна изменению энтальпии системы. Характеристические функции системы зависят от количества вещества, поэтому изменение энтальпии (ΔH) выражают в кДж/моль.

Изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции (при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения) называется тепловым эффектом (Q_p) химической реакции, или энтальпией (ΔH) реакции. Если в результате реакции теплота выделяется, то есть энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), реакция называется экзотермической. Реакция, протекающая с поглощением теплоты, то есть с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называется эндотермической.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии, то тепловой эффект реакции называется стандартной энтальпией реакции и обозначается $\Delta_r H^\circ$. Стандартное состояние соответствует: газообразному веществу при парциальном давлении 101,325 кПа = 1 бар; простому твердому веществу в виде кристаллического твердого вещества; простому жидкому веществу в виде чистой жидкости; растворенному веществу с молярной концентрацией 1 моль/л. Тепловой эффект реакции незначительно зависит от температуры, поэтому в индексе обычно указывается температура, например, $\Delta_r H^\circ_{298}$.

Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений, получил название термохимии.

Уравнения процессов, в которых указаны тепловые эффекты, называются термохимическими. Термохимическое уравнение записывается таким образом:



В термохимических уравнениях записываются также агрегатные состояния или модификации исходных веществ и продуктов реакции: г – газ, п – пар, ж – жидкость, т – твердое тело, к – кристаллическое тело, р – раствор, аq (лат. aqua – вода) – водный раствор и т. д.

Таблица 13

Стандартные энтальпии образования веществ

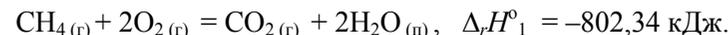
| Вещество, состояние | $\Delta_r H^\circ_{298}$, кДж/моль | Вещество, состояние | $\Delta_r H^\circ_{298}$, кДж/моль |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------|
| NO _(г) | 90,2 | Ca ₃ (PO ₄) _{2(к)} | -4137,6 |
| NO _{2(г)} | 33,0 | C ₂ H _{4(г)} | 52,3 |
| CaO _(т) | -635,5 | H ₂ O _(п) | -241,8 |
| P ₂ O _{5(к)} | -2984,0 | C ₂ H ₅ OH _(г) | -235,3 |
| Ca(OH) _{2(т)} | -986,2 | H ₂ O _(ж) | -285,8 |
| Fe ₂ O _{3(к)} | -822,2 | CO _(г) | -110,5 |
| CO _{2(г)} | -393,5 | CH _{4(г)} | -74,9 |
| MgCO _{3(к)} | -1113,0 | MgO _(к) | -601,8 |
| CaCO _{3(к)} | -1206,9 | NH _{3(г)} | -46,2 |
| NiCl _{2(к)} | -304,2 | HCl _(г) | -91,8 |
| PdO _(т) | -115,5 | NH ₄ Cl _(к) | -314,2 |
| (NH ₂) ₂ CO _(г) | -319,2 | NH ₄ NO _{3(т)} | -365,4 |
| C ₂ H _{2(г)} | 226,8 | | |

Тепловой эффект образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 101,325 кПа (стандартные условия), называют *стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества* и обозначают $\Delta_r H^\circ_{298}$ (табл. 13). Эти величины для нескольких тысяч веществ определены и сведены в справочники. Энтальпия образования простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 101,325 кПа, равна нулю.

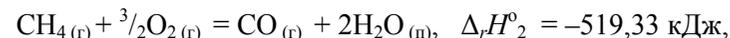
Закон Гесса и следствия из него. Тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути реакции, то есть от числа и характера промежуточных стадий (закон Г. И. Гесса, 1841 г.).

Закон Гесса – основной закон термохимии, частный случай закона сохранения энергии. Этот закон лежит в основе термохимических расчетов.

Проиллюстрируем закон Гесса на примере реакции сгорания метана:



Эту же реакцию можно провести через промежуточную стадию образования CO_(г):



$$\Delta_r H^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3 = (-519,33) + (-283,01) = -802,34 \text{ кДж.}$$

Как видно, тепловой эффект реакции, протекающей по двум путям, одинаков.

Согласно следствию из закона Гесса, *тепловой эффект (изменение энтальпии) химической реакции при стандартных условиях ($\Delta_r H^\circ_{298}$) равен сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции ($\sum \Delta_r H^\circ_{298}$ продуктов реакции) за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ ($\sum \Delta_r H^\circ_{298}$ исходных веществ) с учетом стехиометрических коэффициентов (i, j):*

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum j \Delta_r H^\circ_{298} \text{ продуктов реакции} - \sum i \Delta_r H^\circ_{298} \text{ исходных веществ.}$$

Если химическую реакцию записать в общем виде $aA + bB = cC + dD$, то тепловой эффект рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r H^\circ_{298} = (c \Delta_r H^\circ_{298 \text{ C}} + d \Delta_r H^\circ_{298 \text{ D}}) - (a \Delta_r H^\circ_{298 \text{ A}} + b \Delta_r H^\circ_{298 \text{ B}}).$$

Например, тепловой эффект реакции получения водорода из природного газа $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{м}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г})$ определяется по уравнению

$$\Delta_r H^\circ_{298} = (1\Delta_f H^\circ_{298 \text{ CO}_2} + 4\Delta_f H^\circ_{298 \text{ H}_2}) - (1\Delta_f H^\circ_{298 \text{ CH}_4} + 2\Delta_f H^\circ_{298 \text{ H}_2\text{O}}).$$

Подставив из справочника значения величин (в кДж/моль) стандартных энтальпий образования, получаем

$$\Delta_r H^\circ_{298} = [1 \cdot (-393,5) + 4 \cdot 0] - [1 \cdot (-74,9) + 2 \cdot (-241,8)] = 165 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta_r H^\circ_{298} > 0$, то реакция является эндотермической.

Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав 1 моль вещества, до образования высших оксидов называется теплотой сгорания этого вещества $\Delta H^\circ_{\text{сг}}$. Расчет теплоты сгорания проводится с использованием следствия из закона Гесса.

Во многих случаях расчет теплового эффекта химической реакции невозможен, поэтому его определяют экспериментально в специальных приборах, называемых калориметрами.

При протекании химических реакций могут происходить фазовые и полиморфные превращения, сопровождающиеся энергетическими эффектами.

Процессы перехода твердого вещества в жидкость (плавление), твердого вещества в газ (сублимация), жидкости в газ (парообразование), переход из менее устойчивого кристаллического состояния в более устойчивое – аморфное, являются эндотермическими. Обратные процессы – кристаллизация, конденсация, переход из аморфного состояния в кристаллическое – протекают экзотермически.

Многие химические реакции протекают самопроизвольно. Чтобы понимать химические процессы и управлять ими, необходимо знать ответ на вопрос: каковы движущие силы и критерии самопроизвольных химических процессов?

Одной из движущих сил химической реакции является уменьшение энтальпии системы, то есть экзотермический тепловой эффект реакции. Однако условие $\Delta H < 0$ не может быть единственным критерием самопроизвольного протекания химических реакций, так как существуют самопроизвольные эндотермические химические реакции, у которых $\Delta H > 0$, например, растворение некоторых солей (KCl , NH_4NO_3 и пр.) в воде.

Энтропия. Кроме уменьшения энтальпии системы (энтальпийного фактора) имеется другая движущая сила самопроизвольного протекания процесса. Такой силой является стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотичному движению, а системы – к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному. *Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция – энтропия.*

Состояние системы можно характеризовать микросостояниями составляющих ее частиц, то есть их мгновенными координатами и скоростями различных видов движения. *Число микросостояний системы называется термодинамической вероятностью системы (W).* Так как число частиц в системе огромно (например, 1 моль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц), то термодинамическая вероятность системы выражается огромными числами. Поэтому пользуются логарифмом термодинамической вероятности $\ln W$, а величина, пропорциональная этому логарифму ($S = k \ln W$), называется *энтропией системы*. В этом уравнении (уравнении Больцмана) коэффициент пропорциональности k называется постоянной Больцмана. Поскольку $k = R/N_A$, то энтропия S , как и газовая постоянная R , имеет единицу измерения Дж/(моль·К). Энтропия вещества в стандартных условиях называется абсолютной стандартной энтропией S°_{298} . В табл. 14 приведены значения абсолютных стандартных энтропий веществ при 298 К.

В отличие от других термодинамических функций, для энтропии можно определить не только ее изменение, но и абсолютное значение. Это вытекает из высказанного в 1911 г. М. Планком постулата, согласно которому «...при абсолютном нуле температуры энтропия идеального кристалла равна нулю». Этот постулат получил название *третьего закона термодинамики*.

По мере повышения температуры растет скорость различных видов движений частиц, то есть число их микросостояний, соответственно, и термодинамическая вероятность, и энтропия вещества. При переходе вещества из твердого состояния в жидкое значительно увеличивается неупорядоченность, значит энтропия вещества возрастает ($\Delta S_{\text{пл}} > 0$). Особенно резко возрастает неупорядоченность (и энтропия) вещества при его переходе из жидкого в газообразное состояние ($\Delta S_{\text{кип}} > 0$). Энтропия увеличивается при переходе вещества из кристаллического состояния в аморфное.

Таблица 14

Абсолютные стандартные энтропии веществ

| Вещество, состояние | S°_{298} , Дж/(моль·К) | Вещество, состояние | S°_{298} , Дж/(моль·К) |
|---------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| N_2 (г) | 191,5 | H_2 (г) | 130,5 |
| NH_3 (г) | 192,6 | CO_2 (г) | 213,7 |
| CO (г) | 197,6 | H_2O (ж) | 70,1 |
| H_2O (г) | 188,7 | NH_4Cl (к) | 95,8 |
| HCl (г) | 186,8 | NO (г) | 210,6 |
| O_2 (г) | 205,0 | NO_2 (г) | 240,2 |
| Ni (к) | 29,9 | $NiCl_2$ (к) | 98,1 |
| PdO (г) | 38,9 | Pd (г) | 37,7 |
| $(NH_2)_2CO$ (г) | 173,8 | NH_4NO_3 (г) | 151,0 |
| CH_4 (г) | 186,2 | C_2H_2 (г) | 200,8 |
| C (графит) | 5,7 | Fe_2O_3 (к) | 87,5 |
| Fe (к) | 27,2 | CH_3OH (г) | 126,8 |

Согласно следствию из закона Гесса, изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции ($\Delta_r S^{\circ}_{298}$) равно сумме абсолютных стандартных энтропий продуктов реакции за вычетом суммы абсолютных стандартных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (j, i):

$$\Delta_r S^{\circ}_{298} = \sum j S^{\circ}_{298} \text{ продуктов реакции} - \sum i S^{\circ}_{298} \text{ исходных веществ}$$

или для реакции в общем виде $aA + bB = cC + dD$, рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r S^{\circ}_{298} = (cS^{\circ}_{298 C} + dS^{\circ}_{298 D}) - (aS^{\circ}_{298 A} + bS^{\circ}_{298 B}).$$

В изолированных системах самопроизвольно протекают только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии: $\Delta S > 0$.

Системы, в которых протекают химические реакции, не бывают изолированными, так как они сопровождаются изменением внутренней энергии системы (тепловым эффектом реакции) – система обменивается энергией с окружающей средой. Химические реакции могут протекать самопроизвольно и без возрастания энтропии, но при этом увеличивается энтропия окружающей среды. Например,

химические реакции в любом живом организме сопровождаются уменьшением энтропии (происходит упорядочение системы).

Таким образом, в химических процессах проявляются две тенденции:

а) стремление к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ, сопровождающееся понижением энергии системы;

б) стремление к разъединению частиц, к беспорядку, характеризующемуся возрастанием энтропии.

Энергия Гиббса. Первая тенденция в изобарно-изотермических условиях характеризуется энтальпийным фактором процесса и количественно выражается через ΔH° (кДж). Вторая тенденция характеризуется энтропийным фактором и количественно выражается произведением абсолютной температуры на изменение энтропии процесса, то есть $T\Delta S^{\circ}$ (Дж). Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов, взятые по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая изменением энергии Гиббса процесса (ΔG°), равная

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

Изменение стандартной энергии Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции при изобарно-изотермических процессах. Химическая реакция принципиально возможна в прямом направлении, если энергия Гиббса уменьшается, то есть $\Delta G^{\circ} < 0$. Химическая реакция не может протекать самопроизвольно в прямом направлении, если энергия Гиббса системы возрастает, то есть $\Delta G^{\circ} > 0$, но служит термодинамическим условием возможности самопроизвольного протекания обратной реакции. Если $\Delta G^{\circ} = 0$, то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении – реакция обратима (химическое равновесие).

Каждая из величин (ΔH° и ΔS°) отражает влияние определенного фактора на возможность самопроизвольного протекания реакции. Первый фактор – энергетический. Видно, что величина ΔG° тем отрицательнее, чем отрицательнее ΔH° . Следовательно, самопроизвольному протеканию реакции способствуют ее экзотермичность. Второй фактор – структурный. Величина ΔG° тем отрицательнее, чем положительнее ΔS° , то есть самопроизвольному процессу спо-

сопутствует увеличению неупорядоченности в системе. Величина ΔG° является как бы равнодействующей этих двух факторов.

Для определения минимальной температуры, при которой происходит смена знака энергии Гиббса реакции, можно воспользоваться условием:

$$T_p = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ,$$

где T_p – температура, при которой устанавливается равновесие.

Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моль сложного вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и находящихся в стандартных условиях, называется стандартной энергией Гиббса образования вещества $\Delta_f G^\circ_{298}$. Например, стандартная энергия Гиббса образования аммиака $\Delta_f G^\circ_{298 \text{ NH}_3(\text{г})}$ равна энергии Гиббса реакции:



Стандартная энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю. В табл. 15 приведены значения стандартных энергий Гиббса образования некоторых веществ при 298 К.

Таблица 15

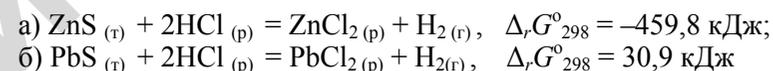
Стандартные энергии Гиббса образования веществ

| Вещество, состояние | $\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль | Вещество, Состояние | $\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль |
|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| NO (г) | 86,6 | ZnO (к) | -320,7 |
| NO ₂ (г) | 51,5 | BeCO ₃ (к) | -944,7 |
| CaO (к) | -604,2 | Fe(OH) ₃ (к) | -699,6 |
| Fe(OH) ₂ (к) | -479,7 | Cr ₂ O ₃ (к) | -1059,0 |
| Al ₂ O ₃ (к) | -1582,0 | H ₂ O (ж) | -237,2 |
| BeO (к) | -582,0 | CO (г) | -137,1 |
| CO ₂ (г) | -394,4 | CuO (к) | -129,4 |
| MgCO ₃ (к) | -1029,3 | MgO (к) | -569,6 |
| CaCO ₃ (к) | -1128,8 | HCl (г) | -94,8 |
| ZnCl ₂ (к) | -369,4 | WO ₃ (к) | -763,9 |
| CaC ₂ (г) | -67,8 | C ₂ H ₂ (г) | 208,4 |
| Ca(OH) ₂ (г) | -896,8 | H ₂ O (л) | -228,6 |

Как и любая термодинамическая функция, энергия Гиббса является функцией состояния: ее значение не зависит от пути протекания процесса, а лишь определяется исходным и конечным состояниями системы. Поэтому изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции $\Delta_r G^\circ_{298}$ можно рассчитать как сумму стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Энергия Гиббса химической реакции $aA + bB = cC + dD$ рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r G^\circ_{298} = (c\Delta_f G^\circ_{298 \text{ C}} + d\Delta_f G^\circ_{298 \text{ D}}) - (a\Delta_f G^\circ_{298 \text{ A}} + b\Delta_f G^\circ_{298 \text{ B}}).$$

Сопоставление значений $\Delta_r G^\circ_{298}$ для двух реакций:



показывает, что первая протекает самопроизвольно в стандартных условиях, а протекание второй невозможно при данных условиях.

Вопросы для самоконтроля:

1. Что называется системой и фазой?
2. Что определяет понятие «энтальпия»?
3. Что входит в понятие «внутренняя энергия»?
4. Что определяет понятие «стандартная энтальпия образования вещества»?
5. Как определить изменение энтальпии химической реакции?
6. Что такое энтропия?
7. Как определить абсолютное значение энтропии вещества?
8. Как изменяется энтропия системы при фазовых переходах?
9. Как определить изменение энтропии химической реакции?
10. Что называется энергией Гиббса?
11. Как определить изменение энергии Гиббса химической реакции?
12. Какие значения изменений энтальпии и энтропии химической реакции соответствуют возможности ее протекания?
13. Какое значение изменения энергии Гиббса химической реакции говорит о возможности ее осуществления?

14. Каким образом влияет температура на возможность протекания химической реакции?

15. Как определить минимальную температуру, при которой становится возможной химическая реакция?

Тема 1.6. Химическая кинетика в гомогенных и гетерогенных химических системах

Тема 1.7. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных химических системах

План:

1. Понятие о скорости химической реакции.
2. Скорость химической реакции в гомогенной и гетерогенной системах:
 - зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ;
 - физический смысл константы скорости реакции.
3. Зависимость скорости химической реакций от температуры:
 - правило Вант-Гоффа;
 - энергия активации.
4. Химическое равновесие в гомо- и гетерогенных системах:
 - выражение и физический смысл константы равновесия;
 - смещение равновесия. Принцип Ле Шателье.
5. Явление катализа:
 - гомогенный и гетерогенный катализ;
 - энергия активации в каталитических реакциях;
 - положительный катализ и ингибиторы.
6. Фазовая диаграмма воды. Правило фаз.

Научно-теоретический материал

Гомогенные и гетерогенные системы

Химическая кинетика – это наука о скоростях и механизмах химических реакций. Реакции могут быть гомогенными и гетерогенными в зависимости от того, в каких системах они протекают.

Любая система состоит из одной или нескольких фаз. Фазой называют однородную часть системы с характерными для нее свойствами, отдельную от других частей поверхностью раздела.

Например, в системе:

а) лед + вода + пары воды – три фазы: (т + ж + п);

б) вода + керосин + ртуть – три фазы (ж + ж + ж), так как эти жидкости обладают ограниченной взаимной растворимостью и имеют поверхности раздела.

в) в реакции:

в) $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$ – одна фаза (г), так как газы неограниченно смешиваются друг с другом.

Системы а), б) – гетерогенные, в) – гомогенная. Следовательно, *гомогенными* считаются системы, состоящие только из одной фазы. Реакции в таких системах называются гомогенными. *Гетерогенные* системы состоят из нескольких фаз. Реакции в этих системах называются гетерогенными.

Понятие о скорости химической реакции

Скорость химической реакции – изменение концентрации исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени в единице объема системы (для гомогенной реакции) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенной реакции). Концентрацию обычно выражают числом молей вещества в единице объема (моль/л), то есть в единицах молярности. Концентрации всех веществ с течением времени прохождения химической реакции связаны между собой. Причем, концентрации исходных веществ уменьшаются, а конечных продуктов – возрастают.

Пусть концентрация одного из исходных веществ в момент времени τ_1 равна C_1 , а в момент времени τ_2 – C_2 (рис. 23).

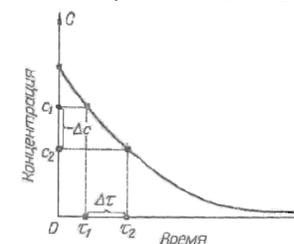


Рис. 23. График зависимости концентрации (C) исходного вещества от времени (τ) протекания химической реакции

Средняя скорость реакции за этот промежуток времени

$$\bar{v} = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau}.$$

Скорость реакции всегда должна иметь положительное значение. Поэтому, когда скорость измеряют по увеличению концентрации конечных продуктов ($C_2 > C_1$), ставят знак «+», а если по уменьшению концентрации исходных веществ ($C_2 < C_1$), как в приведенном примере, знак «-»:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}.$$

Если взять бесконечно малый отрезок времени $d\tau$, получим выражение для мгновенной скорости в любой конкретный момент времени:

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau}.$$

В зависимости от типа химической реакции различают:

1) скорость гомогенной химической реакции – изменение количества вещества (Δn) в единице объема в единицу времени (моль/(л·с)):

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta \tau};$$

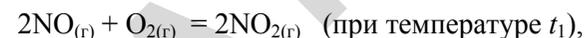
2) скорость гетерогенной химической реакции – изменение количества вещества на единице поверхности S раздела фаз в единицу времени (моль/(м²·с)):

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta \tau}.$$

На скорость химической реакции оказывают существенное влияние различные факторы: природа реагирующих веществ, их состояние, концентрация, температура, добавки-катализаторы и т. п.

Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ. При одних и тех же внешних условиях различные реакции протекают с разными скоростями. Например, для молекул с

ковалентными связями в ходе реакции должен произойти разрыв связей в молекулах исходного вещества. Для этого сталкивающиеся молекулы должны обладать определенным запасом энергии:



Зависимость скорости гомогенных реакций от концентрации реагирующих веществ. С течением времени скорость реакции уменьшается. Это связано с тем, что часть веществ вступает в реакцию и их концентрация уменьшается. Следовательно, между скоростью реакции и концентрацией реагирующих веществ прямо пропорциональная зависимость.

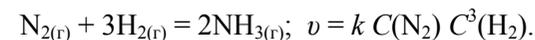
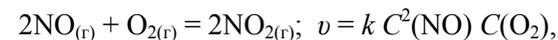
Русский ученый Н. Н. Бекетов и норвежские ученые К. Гульдберг и Н. Вааге выразили эту зависимость в виде закона действия масс: «*При постоянной температуре скорость гомогенной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам*».

В общем виде для реакции $m\text{A} + n\text{B} = p\text{C}$, скорость реакции записывается так:

$$v = k C^m(\text{A}) C^n(\text{B}),$$

где k – коэффициент пропорциональности (константа скорости); $C(\text{A})$ и $C(\text{B})$ – молярные концентрации исходных веществ, моль/л; m и n – стехиометрические коэффициенты.

Для конкретных гомогенных реакций:



Закон действия масс применим лишь к идеальным газам или сильно разбавленным растворам. В других случаях эта зависимость приобретает более сложное выражение.

Коэффициент пропорциональности k называется *константой скорости*. Из приведенного уравнения нетрудно установить физический смысл константы скорости. Она численно равна скорости реакции, когда концентрация каждого из реагирующих веществ составляет 1 моль/л. Константа скорости зависит от следующих факторов: природы реагирующих веществ, температуры, давления,

катализатора, площади соприкосновения двух фаз (в гетерогенной системе), но не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Зависимость скорости гомогенных реакций от температуры. Правило Вант-Гоффа. Эффективным средством увеличения скорости реакции является повышение температуры.

Скорость химических реакций сильно зависит от температуры. Вант-Гофф установил эмпирическое правило: для большинства гомогенных реакций при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции увеличивается в $2\div 4$ раза, то есть растет в геометрической прогрессии.

Математическое выражение правила Вант-Гоффа:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где v_{t_1} , v_{t_2} – скорости реакции соответственно при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах;

γ – температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз (2–4) увеличивается скорость реакции с повышением температуры реакционной смеси на 10°C .

Правило Вант-Гоффа дает лишь приблизительную характеристику изменения скорости реакции с увеличением температуры. Есть процессы, скорость которых с повышением температуры на 10°C увеличивается в 1, 5, 7 и даже в 50 раз (денатурация белка).

Такое сильное влияние температуры на скорость реакции не может быть объяснено лишь увеличением количества столкновений молекул за счет роста скорости их движения при повышенных температурах.

Согласно молекулярно-кинетическим законам, зависимость числа столкновений молекул от температуры может быть выражена следующим соотношением:

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}},$$

где Z_1 и Z_2 – число столкновений молекул соответственно при начальной (T_1) и конечной (T_2) температурах.

Таким образом, при повышении температуры на 100°C (от 0 до 100°C) число столкновений молекул должно возрасти в 1,17 раза:

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \sqrt{\frac{373}{273}} = 1,17.$$

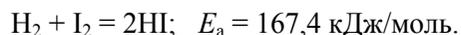
Согласно правилу Вант-Гоффа для реакции, характеризующейся температурным коэффициентом $\gamma = 2$, скорость в тех же условиях ($t_1 = 0^\circ\text{C}$; $t_2 = 100^\circ\text{C}$) должна возрасти в 1024 раза:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = 2^{\frac{100-0}{10}} = 1024.$$

Такое расхождение в полученных результатах объясняет теория активации. Дело в том, что повышение температуры приводит не только к увеличению числа столкновений, но и к росту количества активных молекул.

Активные молекулы. Энергия активации. Теория активных столкновений была выведена из кинетической теории газов. Согласно этой теории, для того, чтобы между веществами А и В произошла реакция, их молекулы должны столкнуться. Если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию, скорость реакции равнялась бы частоте столкновений, то есть все реакции протекали бы мгновенно. Однако известно, что скорости реакций могут быть разными. В связи с этим С. Аррениус высказал предположение, что столкновение может приводить к реакции только в том случае, если энергия сталкивающихся молекул равна или больше некоторой минимальной энергии. Такие молекулы называются *активными молекулами*. Минимальная энергия, которая необходима для химического взаимодействия, получила название *энергии активации* E_a . Если же за приведенный промежуток времени между столкнувшимися молекулами не произойдет реакции, то они вновь отталкиваются друг от друга неизменными.

Таким образом, под энергией активации понимают минимальный избыток энергии (по сравнению со средней энергией молекулы), достаточный для того, чтобы столкновение молекул могло привести к образованию нового вещества. Энергию активации E_a относят к одному молю вещества и измеряют в кДж/моль. Например:



Неактивные молекулы могут стать активными, если им сообщить дополнительную энергию. Этот процесс называется активацией.

Теория активных столкновений позволяет вывести математическое соотношение между константой скорости реакции, энергией активации и температурой. Это выражение названо уравнением Аррениуса:

$$k = A e^{-E_a/RT}.$$

Множитель $e^{-E_a/RT}$, называемый экспоненциальным, характеризует долю активных молекул от общего числа. Видно, что доля активных столкновений, значит, и константа скорости, тем больше, чем меньше энергия активации и чем выше температура.

Если прологарифмировать уравнение Аррениуса

$$\ln k = \ln A - E_a/RT,$$

то энергию активации E_a можно определить графически в координатах $\ln k$ от $1/T$ (рис. 24) по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс: $\text{tg}(\alpha) = -E_a/R$.

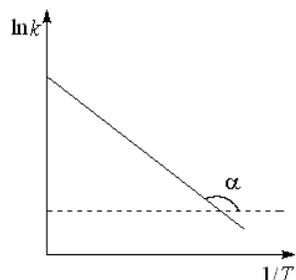


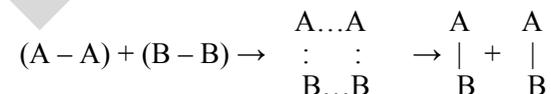
Рис. 24. График зависимости логарифма константы скорости химической реакции ($\ln k$) от обратной температуры ($1/T$)

Если же взять разность прологарифмированных уравнений Аррениуса для двух температур, которая будет иметь вид:

$$\ln(k_2/k_1) = (E_a/R) (1/T_1 - 1/T_2),$$

то в этом случае, при известных константах скоростей для этих температур, можно рассчитать энергию активации E_a , используя вышеприведенное уравнение.

Теория переходного состояния. Теория переходного состояния связывает энергию сталкивающихся молекул с реакционной способностью. При сближении двух молекул между их электронными облаками возникает взаимное отталкивание. При столкновении быстрых молекул они преодолевают силы отталкивания, происходит перекрывание электронных облаков, создаются условия для перераспределения электронов и образования новых химических связей. При сближении таких частиц потенциальная энергия системы достигает максимума. В этот момент возникает сложное образование, называемое *активированным комплексом* (АК), в котором связи в молекулах исходных веществ ослаблены и уже частично сформированы новые связи:



Для образования АК молекулы исходных веществ должны обладать определенной энергией, которая называется энергией активации. С точки зрения активированного комплекса, *энергией активации* называется минимальный избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул исходных веществ, который необходим для образования активированного комплекса (приводит к химическому взаимодействию).

Молекулы, энергия которых больше или равна энергии активации, называются активными молекулами, и именно они могут вступать в химическую реакцию.

Диаграмму (рис. 25) – соотношения между стандартными энтальпиями исходных веществ, активированного комплекса и продуктов реакции в ходе реакции (горизонтальная ось – координата реакции) – называют энергетической диаграммой реакции. Как видно, энергия активации E_a представляет собой разность между энергией активированного комплекса E_{AK} и средней энергией исходных веществ.

Так, для возникновения реакции предварительно должен быть преодолен энергетический барьер, на что и затрачивается энергия активации молекулы исходного вещества E_a . На эту величину внутренняя энергия системы возрастает, так как E_a подводится к системе извне. В процессе химического взаимодействия между исходными веществами энергии может выделяться больше, чем было

затрачено на активацию молекул (экзотермический процесс, рис. 25, а) или меньше (эндотермический процесс, рис. 25, б).

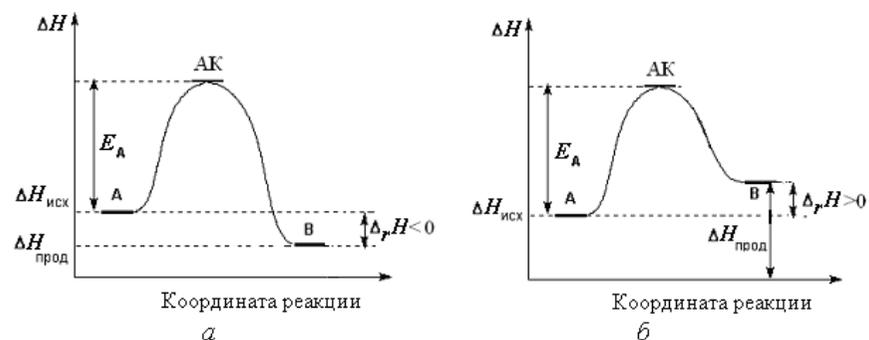


Рис. 25. Энергетическая диаграмма реакции:
а – экзотермической; б – эндотермической

Увеличение температуры – один из способов активации. При повышении температуры возрастает число активных молекул, и скорость реакции резко увеличивается.

Дополнительная энергия может быть сообщена системе также в виде световой энергии, ультразвукового воздействия, радиоактивного излучения, электрической энергии и т. п.

Скорость реакции в гетерогенных системах. В случае гетерогенных систем реакция протекает на поверхности раздела фаз, и скорость ее зависит от площади этой поверхности. Чем больше поверхность раздела фаз, тем выше скорость реакции. Поверхность твердой фазы в определенных пределах времени может считаться величиной постоянной. Ее влияние на скорость реакции отражает константа скорости (k), следовательно, в уравнение скорости реакции концентрации твердых веществ входить не должны.

Так, скорость гетерогенной реакции горения твердого топлива (угля) в кислороде: $C_{(т)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$, пропорциональна только концентрации кислорода:

$$v = k C(O_2).$$

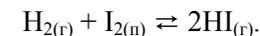
Это положение справедливо лишь для тех случаев, когда поверхность твердой фазы не очень велика. При сильном измельчении твердой фазы в выражение скорости реакции должна быть введена поправка, отражающая влияние развитой поверхности

конденсированной фазы. Иногда такие реакции протекают мгновенно. Например, горение пылевидного топлива может происходить даже со взрывом.

В случае гетерогенных процессов непременным условием является отвод продуктов реакции с поверхности раздела фаз. Он осуществляется путем перемешивания, а в естественных условиях – диффузией.

Химическое равновесие

Большинство химических реакций обратимо, то есть протекают как в прямом (слева направо), так и в обратном (справа налево) направлениях. В уравнениях обратимых реакций между левой и правой частями вместо знака равенства ставятся стрелки, направленные в противоположные стороны. Например:



Такие реакции не могут протекать до конца. В системе устанавливается химическое равновесие, то есть такое состояние, когда скорости прямой и обратной реакций выравниваются. В ходе процесса скорость прямой реакции (v_1) уменьшается, так как исходные вещества расходуются, а скорость обратной реакции (v_2), равная в начальный момент нулю, – растет. Наконец, наступает момент, когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми ($v_1 = v_2$). Такое состояние и называется *химическим равновесием*.

Схематически изменение скоростей прямой и обратной реакций во времени (τ) изображено на рис. 26.

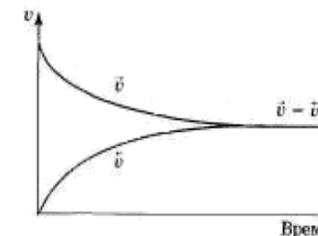


Рис. 26. График изменения скоростей прямой и обратной реакций во времени

Химическое равновесие является состоянием подвижным, динамическим, хотя, на первый взгляд, в реагирующей смеси никаких изменений не происходит. Состав системы действительно

с течением времени не меняется, но объясняется это не отсутствием взаимодействия, а тем, что противоположные процессы протекают с одинаковыми скоростями. Так, в реакции получения йодоводорода (HI) из йода (I₂) и водорода (H₂) в момент равновесия в единицу времени образуется столько же молекул HI, сколько их распадается на H₂ и I₂.

Константа равновесия. Скорость прямой реакции (v_1), согласно закону действия масс, может быть выражена через концентрации реагирующих веществ (равновесные концентрации веществ (A, B и пр.) изображаются квадратными скобками: [A], [B] и пр.) следующим образом:

$$v_1 = k_1 [H_2] [I_2],$$

скорость обратной реакции (v_2):

$$v_2 = k_2 [HI]^2.$$

Поскольку левые части приведенных уравнений равны ($v_1 = v_2$), можно приравнять и правые части $k_1 [H_2] [I_2] = k_2 [HI]^2$. Отсюда получаем отношение

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}.$$

Отношение двух постоянных величин ($\frac{k_1}{k_2}$) является также величиной постоянной. Обозначим ее K_C , так как она выражается через молярные концентрации веществ. Тогда можно записать:

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}.$$

Величина K_C называется *константой равновесия*. При постоянной температуре константа равновесия обратимой реакции представляет постоянную величину. Используя закон действия масс, можно показать, что K_C равна отношению произведений равновесных концентраций продуктов реакции и исходных веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для обратимой реакции, записанной в общем виде:



константа равновесия будет иметь вид:

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

где [A], [B] и [C], [D] – равновесные концентрации исходных веществ и конечных продуктов реакции соответственно;

a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты.

Поскольку для гетерогенных химических реакций концентрации твердых фаз не входят в выражение скорости реакции, то они не должны входить и в уравнение константы равновесия обратимых гетерогенных процессов.

Так, для реакции $3Fe_{(т)} + 4H_2O_{(г)} \rightleftharpoons Fe_3O_{4(т)} + 4H_{2(г)}$ константа равновесия имеет вид:

$$K_C = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4},$$

где [H₂], [H₂O] – равновесные концентрации газообразного водорода и паров воды.

Константа равновесия обратимой реакции связана со стандартным изменением энергии Гиббса уравнением

$$\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K_C.$$

Это уравнение дает возможность, зная ΔG°_T , вычислять константу равновесия и, наоборот, по экспериментально найденному значению константы равновесия определять ΔG°_T реакции. Оно справедливо для любой температуры, но чаще применяется для 25 °С (298 К). При подстановке значения $R = 8,314$ Дж/(моль·К), температуры 298 К и множителя для перехода от натурального логарифма к десятичному (2,3) получаем рабочую формулу

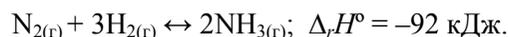
$$\Delta G^{\circ}_{298} = -5,71 \cdot \lg K_C, \text{ кДж/моль.}$$

Принцип Ле Шателье. Химическое равновесие, как уже отмечалось, – состояние динамическое, подвижное. При постоянных условиях оно может сохраняться бесконечно долгое время.

На состояние химического равновесия оказывает влияние концентрация реагирующих веществ, температура, а для газов – и давление. При изменении хотя бы одного из этих параметров равновесие нарушается. При этом концентрации всех реагирующих веществ изменяются до тех пор, пока не установится новое равновесие, но уже при других значениях равновесных концентраций. Такой переход реакционной смеси от одного состояния к другому называется *смещением* (сдвигом) *химического равновесия*.

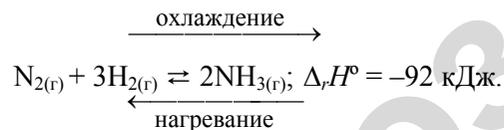
Направление смещения определяется общим положением, известным под названием «принцип Ле Шателье»: «Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие (изменить температуру, давление или концентрацию веществ), то равновесие сместится в сторону той реакции, которая ослабляет оказанное воздействие».

Рассмотрим влияние отдельных факторов на смещение равновесия обратимой химической реакции на конкретном примере:



1. *Влияние температуры.* Приведенная химическая реакция экзотермична ($\Delta_r H^\circ < 0$), то есть сопровождается выделением тепла. Обратный же процесс эндотермичен (сопровождается поглощением тепла). При увеличении температуры (подведении тепла) система будет стремиться к снижению этого воздействия. Сдвиг произойдет в сторону реакции, идущей с поглощением тепла, то есть в сторону эндотермического процесса (в нашем примере – влево). При понижении температуры (охлаждение) равновесие сместится вправо.

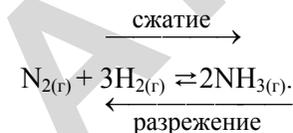
Таким образом, при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при понижении – экзотермической:



2. *Влияние давления.* Давление может оказывать заметное влияние лишь на системы, содержащие газообразные вещества.

Взятая нами в качестве примера реакция сопровождается уменьшением объема (в левой части уравнения – 4 моль газа, в правой – 2). С учетом принципа Ле Шателье, увеличение давления должно смещать равновесие в сторону реакции, протекающей

с образованием меньшего числа молекул газа (в нашем примере – вправо), понижение давления – в сторону образования большего числа газообразных молекул (влево):



Объясняется это тем, что скорости прямой и обратной реакций при изменении давления возрастают или уменьшаются в разной степени (неодинаково).

Предположим, давление в системе увеличили в два раза. Концентрации газообразных веществ также возрастут вдвое. Если скорость прямой реакции вначале была

$$v_{\text{пр}} = k_1 [\text{N}_2][\text{H}_2]^3,$$

то при увеличении давления в два раза

$$v'_{\text{пр}} = k_1 [2\text{N}_2][2\text{H}_2]^3 = 16k_1 [\text{N}_2][\text{H}_2]^3,$$

то есть скорость прямой реакции увеличилась в 16 раз.

Для обратной реакции скорость вначале была

$$v_{\text{обр}} = k_2 [\text{NH}_3]^2,$$

то при увеличении давления в два раза

$$v'_{\text{обр}} = k_2 [2\text{NH}_3]^2 = 4k_2 [\text{NH}_3]^2,$$

то есть скорость обратной реакции возросла только в четыре раза. Равновесие сдвигается в правую сторону.

Если обратимая реакция протекает без изменения числа молей газа, то внешнее давление не оказывает воздействия на ее равновесие (нет смещения равновесия).

3. *Влияние концентрации.* В соответствии с законом действия масс увеличение концентрации исходных веществ или уменьшение концентрации конечных продуктов (вывод их из зоны реакции) способствует протеканию прямой реакции и наоборот.

В реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ увеличение концентрации азота или водорода, а также уменьшение концентрации аммиака (например, связывание химическим путем) вызовет сдвиг равновесия

вправо. С увеличением концентрации NH_3 или уменьшением концентрации азота или водорода равновесие смещается влево.

Фазовая диаграмма воды. Правило фаз

Условие равновесия в гетерогенных системах определяется правилом фаз, установленным американским ученым Дж. У. Гиббсом и, независимо от него, русским ученым Д. П. Коноваловым. Согласно правилу фаз, число степеней свободы (C) в гетерогенной системе равно числу независимых компонентов (K) за вычетом числа фаз (Φ) плюс 2:

$$C = K - \Phi + 2.$$

Это правило установлено экспериментально. Под компонентом K следует понимать составную часть системы, представляющую собой химически однородное вещество. Если вещества, составляющие систему, химически взаимодействуют друг с другом, необходимо определить число независимых компонентов. Их количество меньше числа составных частей системы на число протекающих между ними независимых реакций.

Например, при химическом равновесии гетерогенная система



имеет 3 составные части (3 вида химических веществ: CaCO_3 , CaO и CO_2). Между ними возможна одна химическая реакция. Следовательно, число независимых компонентов $K = 3 - 1 = 2$.

Фаза (Φ) – это однородная часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела. Например, при фазовом равновесии «лед ↔ вода» ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{л})}$) следует различать две фазы – твердую и жидкую.

Установив число компонентов и число фаз, легко рассчитать число степеней свободы (C) для данной равновесной системы по формуле Гиббса–Коновалова.

Под числом степеней свободы (C) понимают число параметров (температура, давление, концентрация), которые можно изменять произвольно, не меняя числа и вида фаз в системе.

Рассмотрим в качестве примера диаграмму фазового состояния воды (рис. 27).

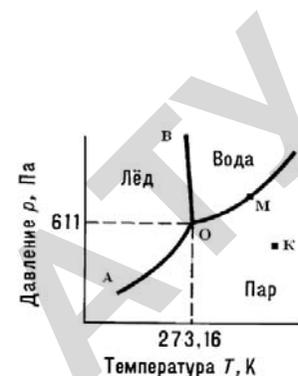


Рис. 27. Фазовая диаграмма воды

Области диаграммы состояния, ограниченные кривыми, соответствуют условиям (температура и давление), при которых устойчива данная фаза. Например, любая точка, которая лежит в области, ограниченной линиями ОС и ОВ, соответствует жидкому состоянию воды. Сами кривые на диаграмме отвечают тем условиям, при которых две фазы находятся в равновесии. Так, при значениях температуры и давления, отвечающих точкам на линии ОС, в равновесии находится жидкая вода и пар (ОС – кривая испарения). Другими словами, эта линия отвечает двухфазному равновесию «жидкая вода ↔ пар», и число степеней свободы, рассчитанное по правилу фаз, составляет $C = 3 - 2 = 1$. Такое равновесие называют *моновариантным*. Это означает, что для полного описания системы достаточно определить только одну переменную: либо температуру, либо давление. Любая точка на линии ОА отвечает условиям, при которых в равновесии находятся лед и водяной пар (ОА – кривая возгонки, или сублимации). Эта линия соответствует моновариантному равновесию «лед ↔ пар» – $C = 1$. Выше линии ОА лежит область льда, ниже – область пара. Наконец, линия ОВ, называемая кривой плавления, соответствует равновесию льда и жидкой воды. Для большинства веществ линия ОВ отклоняется от вертикали вправо, но поведение воды аномально: жидкая вода занимает меньший объем, чем лед. На основании принципа Ле Шателье можно предсказать, что повышение давления будет вызывать сдвиг равновесия в сторону образования жидкости, то есть точка замерзания будет понижаться.

Точка О на диаграмме называется тройной точкой. В этой точке лед, вода и пар находятся в состоянии равновесия. При малейшем изменении температуры или давления одна из фаз исчезнет: произойдет либо превращение воды в лед или пар, либо конденсация

пара в жидкость или лед, либо плавление льда, или его сублимация. Следовательно, в данном случае нельзя изменить ни одного параметра (давление, температура), не вызывая изменения числа фаз и агрегатного состояния воды.

Жидкая фаза и пар могут находиться в равновесии (точка М) при разных температурах и давлениях, но строго и определенно взаимосвязанных. Изменение одного из параметров (например, температуры) без соответствующего изменения другого приведет к исчезновению одной из фаз (точка К). Для такой системы характерна лишь одна степень свободы. Расчет степеней свободы для этого случая по формуле Гиббса–Коновалова дает тот же результат: $C(M) = 1 - 2 + 2 = 1$. Такая система называется одновариантной.

В точке К – одна фаза (пар): $C(K) = 1 - 1 + 2 = 2$. Система двухвариантна.

В тройной точке О: $C(O) = 2 - 3 + 2 = 0$, то есть для того, чтобы в равновесии оставались все три фазы, ни температуру, ни давление изменять нельзя – система нонвариантна.

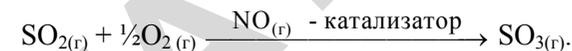
Гомогенный и гетерогенный катализ

Одним из наиболее распространенных методов ускорения химических реакций является катализ. Под катализом понимают явление изменения скорости процесса в присутствии специальных веществ (катализаторов), которые не расходуются в реакции, а как бы влияют на нее одним своим присутствием. Катализаторы отличаются специфичностью действия. Они ускоряют только определенную реакцию, не оказывая никакого воздействия на другие процессы. Наряду с положительным катализом (ускорение реакции) известен и отрицательный катализ (замедление реакции). Добавки, уменьшающие скорость реакции, называются ингибиторами (лат. *inhibere* – удерживать). С помощью ингибиторов можно, например, защитить металлы от коррозии, предохранять бензины от детонации, окисления и смолообразования.

Катализ играет большую роль в природе, процессах жизнедеятельности организмов, в технике. В настоящее время на катализе базируется около 80 % всех химических производств. Он является мощным средством повышения производительности труда.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. В первом случае реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему, во втором – систему из разных фаз.

Например, камерный (башенный) способ получения серной кислоты окислением диоксида серы (SO_2) до триоксида (SO_3) в присутствии монооксида азота (NO) основан на гомогенном катализе:



Все вещества (в том числе и катализатор – NO) в данной системе находятся в газообразном состоянии и образуют однофазную систему.

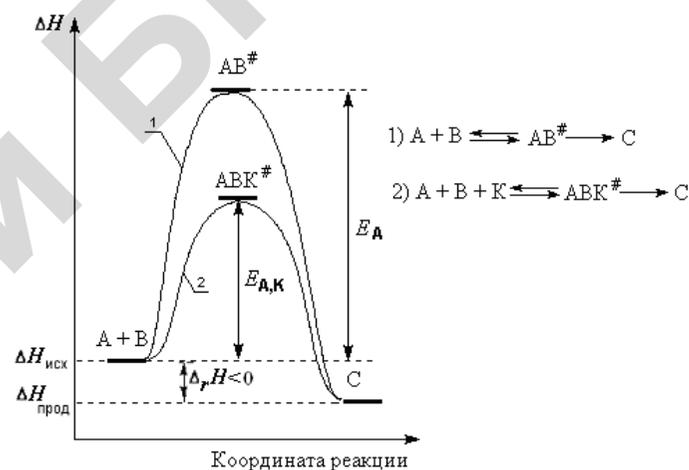
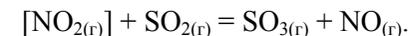


Рис. 28. Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2)

Теория промежуточного комплекса при гомогенном катализе. Механизм каталитического действия монооксида азота можно объяснить с точки зрения теории промежуточного комплекса. Реакция окисления диоксида серы кислородом затруднена и протекает крайне медленно. Вместе с тем кислород способен легко соединяться с монооксидом азота с образованием промежуточного комплекса – диоксида азота [$\text{NO}_{2(r)}$]:



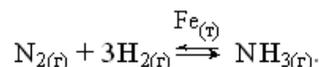
Последний быстро реагирует с диоксидом серы по уравнению



При этом катализатор – монооксид азота (NO) – высвобождается в первоначальном виде.

Таким образом, гомогенный катализ осуществляется через промежуточные реакции с катализатором. В результате вместо одной реакции, отличающейся высокой энергией активации, протекают несколько реакций, у которых энергия активации ниже, а скорость, следовательно, выше.

Промышленный способ получения аммиака (NH₃) из азота (N₂) и водорода (H₂) в присутствии порошкообразного железа, нанесенного на асбест, уголь или оксид алюминия (Al₂O₃), основан на гетерогенном катализе:



В этом случае реагирующие вещества находятся в газообразном состоянии, а катализатор – в твердом. Система – гетерогенна.

Сорбционная теория гетерогенного катализа. Гетерогенный катализ осуществляется на границе раздела фаз. В этом случае большое значение приобретают площадь поверхности раздела и протекающие на ней процессы, в частности, адсорбция. Адсорбцией называют процесс поглощения одного вещества поверхностью другого. За счет энергии адсорбции снижается энергия активации реагирующей системы. Результатом адсорбции является не только активирование адсорбированных молекул, но и увеличение концентрации реагирующих веществ на границе раздела фаз. Эти два фактора и определяют увеличение скорости гетерогенной каталитической реакции.

Так, энергия активации процесса гидролиза сахарозы



в отсутствие катализатора составляет 133,8 кДж/моль, в присутствии ионов водорода (H⁺) – 107,0 кДж/моль, а в присутствии биологических катализаторов (ферментов) – 38,3 кДж/моль.

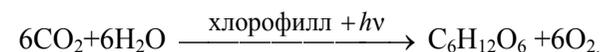
Биокатализ. Почти все биохимические процессы, протекающие в живой природе, имеют ферментативный характер. Катализаторами этих процессов являются органические вещества (белковые тела), называемые *ферментами*, или *энзимами*. В настоящее время известно свыше 750 ферментов и ежегодно обнаруживаются новые. Для ферментов характерны: большая каталитическая активность,

высокая специфичность действия и способность к инактивации, то есть к потере своей активности. Последним качеством ферментативный (органический) катализ отличается от неорганического, в котором катализатор остается в неизменном виде.

Особенно велико значение биокатализа для сельского хозяйства. Ферменты играют большую роль при прорастании зерна, в процессах усвоения растениями азота и углекислого газа (CO₂) из воздуха, питательных веществ из почвы, при силосовании кормов и т. д.

К биокаталитическим процессам относится фотосинтез, но одновременно он является фотохимическим процессом, так как протекает под действием солнечного света. Катализатором служит хлорофилл – зеленое вещество листа (сложное органическое соединение).

Процесс фотосинтеза простейшего углевода, например, глюкозы (C₆H₁₂O₆) из углекислого газа (CO₂) и воды (H₂O) можно представить следующим суммарным уравнением:



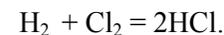
Фотохимические реакции имеют место в процессах выцветания красок.

Радиационная химия изучает действие на химические процессы ионизирующих излучений (электромагнитных, рентгеновских и ядерных излучений). Химическое разложение веществ под действием таких излучений называется радиолизом.

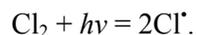
Цепные реакции

Цепные реакции протекают с участием активных центров – атомов, ионов или радикалов (осколков молекул), обладающих неспаренными электронами и проявляющих вследствие этого очень высокую реакционную активность. Роль активных центров могут играть, например, атомы и группы атомов: H[•], Cl[•], *OH, *CH₃, где точкой (•) обозначены неспаренные электроны. При взаимодействии активных центров с молекулами исходных веществ образуются молекулы продукта реакции, а также новые активные частицы – центры, способные к новому взаимодействию. Таким образом, активные центры служат создателями цепей последовательных превращений веществ.

Простым примером цепной реакции может служить реакция синтеза хлороводорода:



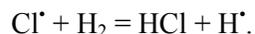
Эта реакция вызывается действием света. Поглощение кванта лучистой энергии $h\nu$ молекулой хлора приводит к ее возбуждению и последующему распаду. Этот процесс фотохимической диссоциации можно выразить уравнением



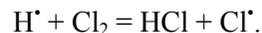
Данная стадия цепной реакции, в которой впервые образуются свободные радикалы, называется зарождением цепи.

Инициирование реакции может быть осуществлено и другим путем, например, добавлением в систему специальных веществ – *инициаторов*, которые легко распадаются с образованием свободных радикалов: $\text{R-R} = 2\text{R}^{\cdot}$.

Атом хлора, содержащий неспаренный электрон, легко реагирует с молекулой водорода:



Атом водорода, в свою очередь, легко реагирует с молекулой хлора:



Эта последовательность процессов, называемая *звеном цепи*, продолжается дальше: в рассматриваемом случае число звеньев может достигать 100 000. Один поглощенный квант света приводит к образованию до ста тысяч молекул хлороводорода. Число полных звеньев цепи, приходящихся в среднем на каждый свободный радикал, получившийся при зарождении цепей, называется *длиной цепи*.

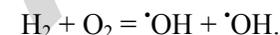
Данная группа непрерывно повторяющихся элементарных стадий цепной реакции, в которых расходуются имеющиеся радикалы и образуются новые радикалы, называется *продолжением цепи*.

Стадии цепного процесса, приводящие к исчезновению радикалов, называются *обрывом цепи*. Обрыв цепи может произойти в результате столкновения свободного атома со стенкой сосуда, в результате которого происходит адсорбирование атома на поверхности сосуда. Цепь может закончиться при соударении двух активных частиц и одной неактивной, в результате чего активные частицы соединяются в молекулы, а выделившаяся энергия поглотится неактивной частицей, переводя ее в возбужденное состояние.

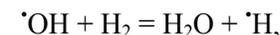
Рассмотренная реакция имеет неразветвленный механизм: при каждом элементарном взаимодействии один активный центр образует, кроме молекулы продукта реакции, один новый активный центр.

В разветвленных цепных реакциях взаимодействие свободного радикала с молекулой исходного вещества приводит к образованию не одного, а двух или большего числа новых активных центров. Один из них продолжает старую цепь, а другие дают начало новым; цепь разветвляется, и реакция прогрессивно ускоряется.

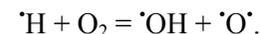
Реакция образования воды из простых веществ относится к разветвленным цепным реакциям:



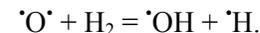
Радикалы OH^{\cdot} легко реагируют с молекулой водорода:



что приводит к образованию молекулы воды и свободного радикала водорода, который реагирует с молекулой O_2 , давая уже две новых активных частицы:



Атом кислорода, реагируя с молекулой водорода, порождает два новых активных центра:



В результате происходит прогрессивное увеличение числа активных частиц, и скорость реакции резко возрастает.

По цепному механизму протекают такие важные химические реакции, как горение, взрывы, процессы окисления углеводородов (получение спиртов, альдегидов, кетонов, органических кислот) и реакции полимеризации. Поэтому теория цепных реакций служит научной основой ряда важных химических технологий.

К цепным процессам относятся и ядерные цепные реакции, протекающие, например, в атомных реакторах или при взрыве атомной бомбы. Здесь роль активной частицы играет нейтрон, проникновение которого в ядро атома может приводить к его распаду, сопровождающемуся выделением большой энергии и образованию новых свободных нейтронов, продолжающих цепь ядерных превращений.

Вопросы для самоконтроля:

1. Что называется скоростью химической реакции?
2. Как изменяются концентрации исходных веществ и продуктов реакции в ходе химической реакции?
3. От каких факторов зависит скорость химической реакции?

4. Как зависит скорость химической реакции от концентрации реагирующих веществ в гомогенной системе?

5. Какая концентрация используется в выражении закона действия масс?

6. Каковы особенности применения закона действия масс для гетерогенных систем?

7. В чем заключается физический смысл константы скорости реакции, от чего она зависит?

8. Как влияет температура на скорость химических реакций?

9. Какое правило определяет зависимость скорости химической реакции от температуры, как оно математически записывается?

10. Какие молекулы способны вступать в химическое взаимодействие?

11. Что такое «энергия активации», что можно оценить с ее помощью?

12. Что такое катализ? Какой бывает катализ?

13. Что такое ингибитор?

14. Как изменяется энергия активации при каталитической реакции?

15. Как называются катализаторы при биокатализе, в чем их особенности?

16. Какие реакции называют цепными?

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО МОДУЛЮ 1

Лабораторная работа «Способы выражения состава растворов»

Лабораторная работа описана в [6, с. 13–16].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых заданий.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление отчета по лабораторной работе

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Цели работы:

- 1) освоить технику титрования;
- 2) определить молярную концентрацию эквивалента КОН (или NaOH) приготовленного раствора.

Контрольные вопросы к лабораторной работе:

1. Дайте определение раствора.
2. Что такое концентрация?
3. Каковы основные способы выражения состава раствора?
4. Какой способ выражения концентрации раствора называется массовой долей? Запишите формулу.
5. Как определяется молярная доля растворенного вещества? Запишите формулу.
6. Какая концентрация называется молярной и каковы единицы ее измерения? Запишите формулу.
7. Чему равна молярная концентрация эквивалента вещества, и каковы единицы ее измерения? Запишите формулу.
8. Дайте определение молярности, запишите формулу и единицу размерности.

Научно-теоретический материал

Истинным раствором называется гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в определенных пределах без нарушения однородности системы.

Одной из важнейших характеристик раствора является его концентрация. Концентрация раствора выражает содержание растворенного вещества в определенном количестве (объеме или массе) раствора или растворителя.

Основные способы выражения состава раствора следующие:

1. *Массовая доля растворенного вещества* (ω) – безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества $m_{\text{в-ва}}$ к массе раствора $m_{\text{р-ра}}$:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}}.$$

Массовая доля может быть выражена в процентах:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \%.$$

2. *Молярная доля растворенного вещества* (χ) – безразмерная величина, равная отношению количества вещества $n_{\text{в-ва}}$ к суммарному количеству всех веществ, входящих в состав раствора, включая растворитель:

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{\sum n_i},$$

$$\sum n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_i,$$

где n_i – количество вещества i -компонента.

Для двухкомпонентного раствора

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{р-ля}}},$$

где $n_{\text{р-ля}}$ – количество вещества растворителя.

Молярная доля может быть выражена в процентах:

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{\sum n_i} \cdot 100 \%.$$

3. *Молярная концентрация вещества* (C) равна отношению количества $n_{\text{в-ва}}$ растворенного вещества к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$:

$$C = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} V_{\text{р-ра}}}.$$

Растворы различной молярности принято обозначать следующим образом: 1М – одномолярный; 0,1М – децимолярный. Единицы измерения молярной концентрации – моль/л, моль/дм³.

4. *Молярная концентрация эквивалента вещества* (C_3) равна отношению количества эквивалентов n_3 растворенного вещества к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$:

$$C_3 = \frac{n_3}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_3(X) V_{\text{р-ра}}}.$$

Обозначение 1 н. относится к раствору с молярной концентрацией эквивалента, равной 1 моль/л либо 1 моль/дм³.

Если два вещества (X_1 и X_2) реагируют в растворе, то молярные концентрации эквивалентов веществ и их объемы (V_1 и V_2) связаны соотношением (закон эквивалентов):

$$C_3(X_1)V_1 = C_3(X_2)V_2.$$

5. *Моляльность вещества в растворе* (C_m) равна отношению количества вещества $n_{\text{в-ва}}$ к массе растворителя $m_{\text{р-ля}}$, выраженной в кг:

$$C_m = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля}}}.$$

Единица измерения моляльности раствора – моль/кг.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу предлабораторного контроля 1 уровня (по номеру в журнале преподавателя). Если справится успешно, то решает задачу 2 уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [5, с. 10–12]. Для успешного выполнения этого задания студент использует решение типовых задач в [5, с. 74–81].

Экспериментальная часть

На лабораторных столах имеются склянки с раствором щелочи (NaOH или KOH) разной (неизвестной) концентрации.

Выполнение опыта

1. Чистую бюретку 2, закрепленную вертикально в штативе 1, заполнить приготовленным из фиксанала раствором соляной кислоты ($C_3(\text{HCl}) = 0,1 \text{ н.}$) выше нулевого деления. Заливать раствор следует осторожно, пользуясь воронкой 4, немного приподнимая ее (рис. 29, а). Уровень кислоты должен быть на 0,5–1,0 см выше нулевого деления. Открыть кран и слить избыток кислоты, заполнить носик бюретки, чтобы в нем не было пузырьков воздуха. Затем установить уровень кислоты в бюретке по нижнему мениску на нулевом делении. При измерении глаза наблюдателя должны находиться на одном уровне с нижним краем мениска (рис. 29, б).

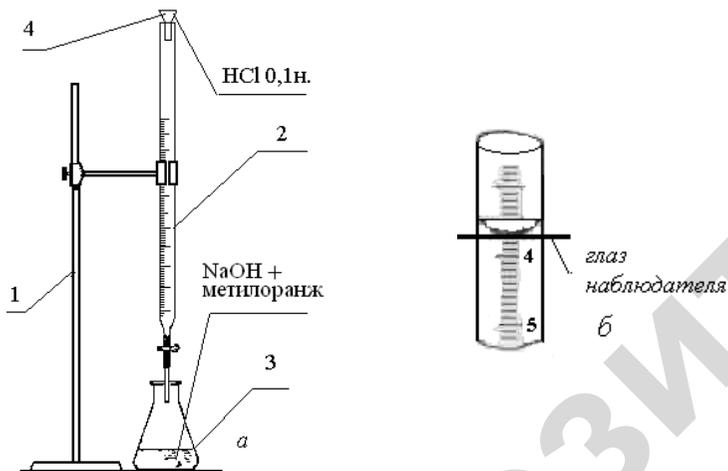


Рис. 29. Схема установки для титрования:
а – штатив (1) с бюреткой (2), воронкой (4) и конической колбой (3);
б – правильное расположение глаз наблюдателя при измерении

2. В три чистые конические колбы 3 отмерить по 10 см^3 (мл) раствора гидроксида (NaOH или KOH) неизвестной концентрации. К раствору гидроксида в колбах прибавить по 2–3 капли метилоранжа.

Заметить, в какой цвет окрасился раствор. Одну из трех колб поставить на покрытое белой бумагой основание штатива под носик бюретки.

3. Приступить к титрованию, прибавляя по каплям раствор соляной кислоты из бюретки, постоянно перемешивая круговыми плавными движениями колбу, не убирая ее из-под носика бюретки. Область раствора, в которую попадает кислота, окрашивается в розовый цвет, переходящий при перемешивании в желтый. Добавлять раствор кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты раствор не примет исчезающую розовую окраску. На этом титрование следует закончить, перекрыв кран бюретки.

По числу делений бюретки определить с точностью до $0,1 \text{ см}^3$ объем раствора кислоты (V_1), израсходованной на нейтрализацию щелочи.

Перед повторным титрованием заполнить бюретку раствором кислоты, начиная каждый раз отсчет с нулевого деления бюретки. Повторить титрование еще два раза, используя оставшиеся две колбы с раствором гидроксида, определяя при этом V_2 и V_3 .

4. Результаты титрования записать в табл. 16.

Таблица 16

Результаты титрования

| Цвет раствора для различных сред | Кислая | | | |
|----------------------------------------------------------------|-------------|---------|---------|-----------------------------|
| | Нейтральная | | | |
| | Щелочная | | | |
| Объем кислоты (см^3), израсходованной на титрование | $V_1 =$ | $V_2 =$ | $V_3 =$ | $V_{\text{ср. р-ра HCl}} =$ |

После окончания эксперимента химическую посуду тщательно вымыть.

Наблюдения и выводы

1. По трем экспериментально определенным объемам кислоты, использованным на титрование, найти среднюю ($V_{\text{ср. р-ра HCl}}$) величину (табл. 16) и использовать ее для расчета концентрации (C_3) раствора NaOH, используя формулу:

$$C_3(\text{NaOH}) V_{\text{р-ра NaOH}} = C_3(\text{HCl}) V_{\text{ср. р-ра HCl}}$$

2. Сравнить полученную молярную концентрацию эквивалента $C_3(\text{NaOH})_{\text{опыт}}$ исследуемого раствора с истинным значением – $C_3(\text{NaOH})_{\text{ист}}$ (данные преподавателя).

3. Определить абсолютную (Δ) и относительную (ε) ошибки опыта:

$$\Delta = | C_3(\text{NaOH})_{\text{ист}} - C_3(\text{NaOH})_{\text{опыт}} |$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta}{C_3(\text{NaOH})_{\text{ист}}} \cdot 100 \%$$

Контрольное индивидуальное задание (УСРС) по теме «Способы выражения концентрации раствора» находится в [6, с. 81–85].

Лабораторная работа «Свойства железа и алюминия»

Лабораторная работа описана в [6, с. 98–110].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых заданий.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу предлабораторного контроля 1 уровня (по номеру в журнале преподавателя). Если справится успешно, то решает задачу 2 уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся [5, с. 7–9]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе «Свойства железа и алюминия» и решение типовых задач по теме «Строение атома и систематика химических элементов. Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева» в [5, с. 26–33].

Контрольное индивидуальное задание (УСРС) по теме «Строение атома и систематика химических элементов. Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева» находится в [5, с. 33–38].

Лабораторная работа «Комплексные соединения и их свойства»

Лабораторная работа описана в [6, с. 47–51].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых заданий.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу предлабораторного контроля 1 уровня (по номеру в журнале преподавателя). Если справится успешно, то решает задачу 2 уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [5, с. 9–10]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе «Комплексные соединения и их свойства» и решение типовых задач по теме «Химическая связь и строение молекул. Межмолекулярные взаимодействия. Агрегатные состояния вещества» в [5, с. 38–45].

Контрольное индивидуальное задание (УСРС) по теме «Комплексные соединения и их свойства» и решение типовых задач по теме «Химическая связь и строение молекул. Межмолекулярные взаимодействия. Агрегатные состояния вещества» находится в [5, с. 45–47].

Лабораторная работа «Энергетика химических процессов»

Лабораторная работа описана в [6, с. 17–22].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых заданий.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы:

Соответствующий протокол выполненной работы оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Контрольное индивидуальное задание (УСРС) по теме «Энергетика химических процессов» и решение типовых задач по данной теме находятся в [5, с. 48–56].

Лабораторная работа «Химическая кинетика и равновесие»

Лабораторная работа описана в [6, с. 23–27].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых заданий.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу предлабораторного контроля 1 уровня (по номеру в журнале преподавателя). Если успешно справится, то решает задачу 2 уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [5, с. 15–17]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе «Химическая кинетика и равновесие» и решение типовых задач по теме «Химическая кинетика и равновесие в гомогенных и гетерогенных системах» в [5, с. 57–63].

Контрольные индивидуальные задания (УСРС) по теме «Химическая кинетика и равновесие в гомогенных и гетерогенных системах» находятся в [5, с. 63–74].

Лабораторная работа «Определение жесткости воды»

Лабораторная работа описана в [6, с. 41–46].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых заданий.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала, допуска к лабораторной работе и к сдаче модуля по теме «Определение жесткости воды» студент должен решить задачу предлабораторного контроля 1 уровня (по номеру в журнале преподавателя). Если справится успешно, то решает задачу 2 уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [5, с. 12, 13]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе «Определение жесткости воды» и решение типовых задач по теме «Способы выражения концентрации раствора» в [5, с. 79–81].

Задания для контроля результатов обучения (по темам)

Строение атома и систематика химических элементов. Периодический закон и система химических элементов Д. И. Менделеева

Образцы заданий по уровням

Репродуктивный уровень:

1. Записать электронную формулу и электронную схему атома серы в нормальном и возбужденном состояниях.
2. Записать электронную формулу атома марганца и объяснить его положение в периодической системе, исходя из электронного строения.
3. Записать электронную формулу атома серебра и объяснить «провал» электрона.
4. Объяснить изменение величины радиуса и свойств атомов элементов в периодах.
5. Объяснить изменение величины радиуса и свойств атомов элементов в главных подгруппах.

Продуктивный уровень:

1. На основании электронного строения атомов объяснить, почему углерод и титан находятся в четвертой (IV) группе периодической системы, но в разных подгруппах и почему обладают противоположными свойствами.
2. Фтор и бром находятся в седьмой (VII) группе главной подгруппы периодической системы, имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего уровня – s^2p^5 . Исходя из строения атомов этих элементов, их радиусов, электроотрицательности, объяснить: фтор или бром проявляет в большей степени окислительные свойства? Почему фтор проявляет валентность, равную 1, а бром может иметь переменную: 1, 3, 5, 7? Объяснить, написав электронные схемы атомов фтора и брома в нормальном и возбужденном состояниях.
3. Литий и калий находятся в первой группе главной подгруппы периодической системы. Исходя из строения атомов этих элементов, их радиусов, объяснить: литий или калий проявляет в большей степени восстановительные свойства?

Творческий уровень:

1. Записать полную электронную формулу атома элемента, которая заканчивается в нормальном состоянии электронной конфигурацией, отраженной следующими квантовыми числами:

$$n = 3;$$

$$l = 2;$$

$$m_l = -2, -1, 0, +1, +2;$$

$$m_s = +1/2, +1/2, +1/2, +1/2, +1/2, -1/2.$$

Определить: элемент, его положение в периодической системе, свойства. Определить тип связи между данным атомом и атомом фтора. Объяснить механизм образования химической связи и определить свойства данного вещества.

2. Марганец и бром находятся в 4 периоде, в VII группе. На основании электронных формул атомов этих элементов определить их принадлежность к электронному семейству. Объяснить, почему эти элементы находятся в разных подгруппах и обладают противоположными свойствами.

Химическая связь и строение молекул. Комплексные соединения Межмолекулярные связи. Агрегатные состояния вещества

Образцы заданий по уровням

Репродуктивный уровень:

1. Определить тип связи в молекуле HCl.
2. В каком состоянии (нормальном или возбужденном) алюминий образует молекулу AlCl₃?
3. Какой тип взаимодействия проявляется между полярной молекулой HCl и неполярной молекулой Cl₂?

Продуктивный уровень:

1. Определить тип связи в молекулах PCl₃ и AlCl₃. Объяснить механизм образования химической связи и ее свойства. Одинаковую ли форму имеют данные молекулы? Объяснить, исходя из электронного строения атомов данных элементов, записав электронные схемы атомов в нормальном и возбужденном состояниях.
2. Определить тип связей в соединениях FrCl и металлическом франции. Объяснить механизм образования этих связей. Какова природа связей? Сравнить кристаллические решетки веществ и указать их свойства.

3. Возможна ли водородная связь между молекулами HCl? Между какими молекулами возникает водородная связь и каков механизм ее образования? Какой тип взаимодействия проявляется между молекулами HCl?

Творческий уровень:

1. Какой тип связи возникнет при образовании молекулы MnBr₂ между марганцем и бромом? Объяснить механизм образования этой связи и ее свойства. Определить тип гибридизации, предшествующий образованию данной молекулы.

Энергетика химических процессов

Образцы заданий по уровням

Репродуктивный уровень:

1. Записать термохимическое уравнение образования CO_{2(г)} из простых веществ (C_(т), O_{2(г)}). $\Delta_f H^\circ_{298} = -393,5$ кДж/моль. Сделать вывод: экзо- или эндотермическая реакция?

2. Пользуясь стандартными энтальпиями образования веществ, вычислить тепловой эффект реакции: Fe₂O_{3(т)} + 3CO_(г) = 2Fe_(т) + 3CO_{2(г)}. Записать данное термохимическое уравнение.

Продуктивный уровень:

1. Определить, какой процесс будет легче протекать в стандартных условиях:

а) карботермия: WO_{3(к)} + 3CO_(г) = W_(к) + 3CO_{2(г)};

б) металлотермия: WO_{3(к)} + 3Ca_(т) = W_(к) + 3CaO_(к)?

2. Пользуясь стандартными энтальпиями образования веществ, определить, при сгорании какого вещества (CH_{4(г)} или C₂H₅OH_(г)) выделится больше энергии? Учесть, что при полном сгорании веществ образуются CO_{2(г)} и H₂O_(ж).

Химическая кинетика в гомогенных и гетерогенных системах.

Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах

Образцы заданий по уровням

Репродуктивный уровень:

1. На основании закона действия масс записать выражение скорости химической реакции: CO_(г) + 2H_{2(г)} = CH₃OH_(г).

2. В сторону какой (прямой или обратной) реакции произойдет смещение равновесия для обратимой реакции NH_{3(г)} + CO_{2(г)} ⇌ (NH₂)₂CO_(г) + H₂O_(н) при увеличении давления?

3. Определить, во сколько раз увеличится скорость химической реакции, если повысить температуру на 30 °С? Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

Продуктивный уровень:

1. В реакции H_{2(г)} + Cl_{2(г)} ⇌ 2HCl_(г) исходные концентрации водорода и хлора соответственно составляли 2 моль/л и 3 моль/л. Вычислить равновесные концентрации всех веществ и константу равновесия реакции, если к моменту равновесия прореагировало по 50 % исходных веществ.

2. Реакция CO_(г) + Cl_{2(г)} ⇌ COCl_{2(г)} протекает в объеме 10 л. Состав равновесной смеси: 14,0 г CO; 35,5 г Cl₂ и 49,5 г COCl₂. Вычислить константу равновесия (K_C) реакции. Как повлияет увеличение давления на смещение равновесия в системе?

Творческий уровень:

1. Нитрат аммония NH₄NO₃ – ценное азотное удобрение. Рассчитайте, возможен ли процесс получения данного удобрения при стандартных условиях по реакции NO_{2(г)} + 2H₂O_(н) ⇌ NH₄NO_{3(т)}? Запишите выражение константы равновесия и рассчитайте ее значение, используя термодинамические характеристики системы ($\Delta_f H^\circ_{298}$, $\Delta_f S^\circ_{298}$). Определите, как изменится равновесие в системе при увеличении давления в два раза?

Способы выражения состава растворов

Образцы заданий по уровням

Репродуктивный уровень:

1. Определить массовую долю гидроксида натрия, если в 120 см³ воды растворено 20 г NaOH.

2. Чему равна молярная концентрация вещества в растворе, содержащем 40 г H₂SO₄ в 450 см³ раствора?

3. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента H₂SO₄ в растворе, содержащем 20 г H₂SO₄ в 500 см³ раствора.

4. Определить моляльность раствора, если в 1 л воды растворено 58,5 г NaCl.

5. Чему равна молярная доля глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в растворе, содержащем 18 г глюкозы в 180 см^3 воды?

Продуктивный уровень:

1. Какой объем концентрированного раствора серной кислоты с массовой долей (ω) H_2SO_4 , равной 88 %, плотность которого равна $1,80 \text{ г/см}^3$, надо взять для приготовления 5 л аккумуляторного электролита с $\omega = 36$ %, плотностью $1,27 \text{ г/см}^3$? Как практически приготовить электролит?

2. На нейтрализацию 1 л раствора, содержащего 1,4 г KOH, потребовалось 50 см^3 раствора соляной кислоты. Вычислить молярную концентрацию эквивалента кислоты (C_3) в растворе. Сколько граммов HCl содержит 1 л данного раствора?

3. Определить массовую долю (ω) NaCl в растворе с молярной концентрацией (C_m), равной 1,2 моль/кг H_2O .

4. Имеется раствор, в 1 л которого содержится 24,5 г H_2SO_4 , и раствор, в 1 л содержащий 8 г NaOH. В каком объемном соотношении нужно смешать эти растворы для получения раствора, имеющего нейтральную реакцию среды?

5. Смешали 300 см^3 раствора NaCl с массовой долей (ω), равной 15 %, плотностью $1,12 \text{ г/см}^3$ и 100 см^3 раствора NaCl с $\omega = 24$ %, плотностью $1,14 \text{ г/см}^3$. Чему равна массовая доля полученного раствора?

МОДУЛЬ 2. РАСТВОРЫ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Вводный комментарий к модулю

Студент должен *знать*:

– основные определения и понятия: раствор, осмос, неэлектролит, электролит, электролитическая диссоциация, суспензия, эмульсия, поверхностно-активное вещество; степень окисления, электродный потенциал, электродвижущая сила, гальванический элемент, коррозия металлов, коррозионный гальванический элемент, анодный процесс, катодная деполяризация, электролиз, потенциал разложения, перенапряжение;

– характеристики: термодинамики процесса растворения и электролитической диссоциации; законов Вант-Гоффа и Рауля, криоскопической и эбуллиоскопической постоянных; изотонического коэффициента; гетерогенных дисперсных систем, коллоидных растворов; окислительно-восстановительной реакции, метода электронного баланса; возникновения электродного потенциала; ряда напряжений металлов; работы гальванического элемента; видов и типов коррозии; механизма электрохимической коррозии; методов защиты металлов от коррозии; электролиза расплавов и растворов, последовательности восстановления катионов и окисления анионов; электролиза с растворимым анодом; законов электролиза, выхода по току; свинцового аккумулятора;

– свойства: растворов в зависимости от типа химической связи в веществах, изменение реакции среды при гидролизе; гальванического элемента; коррозионного гальванического элемента и методы защиты металла от коррозии.

уметь:

– составлять уравнения реакций диссоциации, осуществлять сравнительный анализ свойств растворов неэлектролитов и электролитов; решать задачи с использованием различных концентраций; определять величины: концентраций, жесткости воды, осмотического давления, температур замерзания и кипения растворов; писать уравнения гидролиза солей, применять метод титрования для определения концентрации раствора и жесткости воды, рассчитывать потенциал металла при нестандартной концентрации его ионов, составлять электрохимические схемы гальванического

элемента и коррозионного гальванического элемента, записывать электродные процессы: в гальваническом элементе, при коррозии металла и электролизе, определять ЭДС гальванического элемента, осуществлять сравнительный анализ химических источников тока, решать задачи с применением законов электролиза; работать в малой группе;

– формировать базовые умения и компетенции.

Научно-теоретическое содержание модуля 2

Словарь основных понятий

Новые понятия

Аккумулятор – химический источник электрической энергии, предназначенный для многократного действия за счет регенерации активных компонентов электродов в процессе перезарядки.

Гальванический элемент (ГЭ) – химический источник тока одноразового действия, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции преобразуется в электрическую.

Гидролиз солей – взаимодействие солей с водой, приводящее к образованию слабого электролита, в результате которого изменяется реакция среды.

Дисперсная фаза – вещество в виде мелких частиц, которое равномерно распределено в непрерывной среде (дисперсионной).

Дисперсионная среда – непрерывная фаза, в объеме которой распределена другая фаза (дисперсная) в виде мелких частиц (твердых, жидких или газообразных). Дисперсионная среда может быть твердой, жидкой или газовой.

Дисперсные системы – совокупность дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Диспропорционирование – это окислительно-восстановительная реакция, в которой один и тот же элемент является и окислителем, и восстановителем одновременно.

Коагуляция – слипание частиц дисперсной фазы, приводящее к их укрупнению.

Коррозия (лат. *corrosio* – разъедание) – самопроизвольное разрушение металлических материалов, происходящее под воздействием окружающей среды.

Металл – простое вещество, характеризующееся способностью отдавать внешние (валентные) электроны и переходить в положительно заряженные ионы, обладающее высокой электро- и теплопроводностью.

Металлизация – способ получения металлических защитных покрытий на различных сооружениях (мосты, детали судов, большие баки и пр.) путем распыления на защищаемую поверхность расплавленного металла с помощью струи сжатого воздуха.

Неэлектролиты – вещества, которые не диссоциируют на ионы в растворах и в расплавах и не проводят в них электрический ток.

Окислительно-восстановительная реакция (ОВР) – реакция, которая сопровождается изменением степеней окисления атомов или ионов.

Осмоз – процесс односторонней диффузии молекул растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель (или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества).

Пассивность металла – состояние повышенной коррозионной устойчивости металла, вызванное торможением его анодного процесса окисления.

Раствор – твердая, жидкая или газообразная гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов (составных частей), относительные количества которых могут изменяться в широких пределах.

Суспензия – дисперсная система, состоящая из твердой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды.

Топливный элемент – возобновляемый химический источник тока, в котором химическая энергия реакции окисления топлива непосредственно преобразуется в электрическую энергию.

Электродный потенциал – разность электростатических потенциалов на границе между металлом (электродом) и электролитом.

Электролиз – совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих на электродах, опущенных в раствор или расплав электролита, при прохождении через него постоянного электрического тока.

Электролитическая диссоциация – процесс распада молекул электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя или при расплавлении.

Электролиты – вещества, которые диссоциируют на ионы в растворах и в расплавах и проводят в них электрический ток.

Эмульсия – дисперсная система, состоящая из двух взаимно нерастворимых жидкостей.

Понятия для повторения

Восстановитель – вещество, атомы которого отдают электроны.

Восстановление – процесс присоединения электронов.

Концентрация – отношение количества или массы вещества, содержащегося в системе, к объему или массе этой системы.

Окисление – процесс отдачи электронов.

Окислитель – вещество, атомы которого принимают электроны.

Степень диссоциации – отношение числа молекул, распавшихся (диссоциированных) на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества.

Электрохимический ряд напряжений металлов (ряд стандартных электродных потенциалов) – ряд металлов, в котором они расположены в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов φ° .

Основной теоретический материал

Растворы неэлектролитов и их свойства

Общая характеристика растворов. Процесс растворения. Сольватная теория растворения Д. И. Менделеева. Термодинамика процессов растворения. Растворимость. Способы выражения состава растворов: массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, моляльная концентрация, молярная доля.

Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Давление насыщенного пара растворителя. Первый закон Рауля. Температура замерзания и кипения растворов. Второй закон Рауля. Криоскопия и эбуллиоскопия.

Растворы электролитов и их свойства. Электролитическая диссоциация и ее зависимость от природы растворителя и электролита, температуры. Отклонение от законов Вант-Гоффа и Рауля для растворов электролитов. Изотонический коэффициент. Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации. Ее связь с изотоническим коэффициентом. Константы диссоциации слабых электролитов: константа кислотности и основности и факторы, влияющие на

ее величину. Закон разбавления Оствальда. Ступенчатая диссоциация слабых электролитов.

Состояние сильных электролитов в водных растворах. Кажущаяся степень диссоциации в растворах сильных электролитов. Активность ионов. Коэффициент активности.

Свойства кислот, оснований и солей с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ионно-молекулярные уравнения.

Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН).

Гидролиз солей. Различные случаи гидролиза. Совместный гидролиз. Запись уравнений гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Гетерогенные дисперсные системы

Дисперсное состояние вещества. Классификация гетерогенных систем по степени дисперсности. Их отличие от истинных (молекулярные и ионные) растворов. Дисперсионная среда и дисперсная фаза.

Дисперсные системы и коллоидные растворы. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Аэрозоли. Лиозоли. Суспензия. Эмульсия (прямая и обратная). Литозоли.

Классификация дисперсных систем по отсутствию или наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы. Свободнодисперсные и связнодисперсные системы. Порошки, концентрированные эмульсии и суспензии (пасты), пены. Почвенный поглощающий комплекс.

Состояние вещества на границе раздела фаз. Различные виды сорбции. Поверхностное натяжение. Кинетическая и агрегативная устойчивость. Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Стабилизация суспензий и эмульсий. Коагуляция и седиментация.

Внутренняя структура коллоидных частиц и методы их получения: диспергирование, конденсация. Лиофобные коллоиды. Лиофильные коллоиды.

Структура коллоидных частиц – мицелл. Электрокинетический потенциал. Устойчивость коллоидных частиц. Коагуляция и седиментация. Коагуляция под действием электролита. Порог коагуляции.

Электродные потенциалы. Химические источники тока, электродвижущие силы

Степень окисления атома в соединении. Важнейшие окислители и восстановители. Изменение окислительно-восстановительных свойств веществ в связи с положением элементов в группах и периодах. Окислительно-восстановительные реакции. Окисление и восстановление. Окислитель и восстановитель. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Метод электронного баланса.

Понятие об электродных потенциалах. Стандартный водородный электрод как электрод сравнения. Стандартные электродные потенциалы. Электрохимический ряд напряжений металлов. Восстановительная способность атомов металлов и окислительная способность их ионов в электрохимическом ряду напряжений металлов.

Теория гальванических элементов. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента. Связь ЭДС гальванического элемента, константы равновесия с изменением стандартной энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе.

Зависимость величины электродного потенциала от природы и концентрации участников электродных реакций и от температуры. Уравнение Нернста.

Топливные элементы. Водородно-кислородный топливный элемент. Практическое использование химических источников тока.

Аккумуляторы.

Коррозия металлов и сплавов.

Методы защиты металлов от коррозии

Коррозия. Основные виды коррозии. Химическая коррозия: газовая и жидкостная. Электрохимическая коррозия. Важнейшие окислители, вызывающие электрохимическую коррозию (кислород и ионы водорода). Механизм электрохимической коррозии. Возникновение и работа коррозионных микрогальванических элементов. Коррозия технического металла. Контактная коррозия. Анодное окисление металла и катодное восстановление окислителя. Деполяризация: водородная и кислородная. Активаторы коррозии. Коррозия при неравномерной аэрации. Биокоррозия.

Экономические вопросы, связанные с коррозией металлов и сплавов. Потери: прямые и косвенные. Экономическое значение защиты металлов и сплавов от коррозии. Защита металлов и сплавов от коррозии.

Изоляционные методы – антикоррозионные покрытия: неметаллические (краски, лаки, эмали, стеклоэмали, металлокерамика и др.), металлические (анодные и катодные), химические (оксидные, фосфатные, хроматные; анодирование, воронение и т. п.). Химико-термическая обработка металлов: цементация, азотирование, цианирование.

Электрохимические методы защиты: протекторная и катодная.

Электродренаж – защита от блуждающих токов.

Защита металлов и сплавов обработкой коррозионно-агрессивных сред: дезактивация с целью устранения ионов-активаторов, нейтрализация кислых и щелочных сред, введение ингибиторов.

Изменение состава и структуры металлов как средство защиты их от коррозии: повышение степени чистоты, введение легирующих добавок.

Рациональное конструирование металлических сооружений, узлов машин (исключение контакта различных металлов) как средство снижения скорости коррозионных процессов.

Средства борьбы с биологической коррозией.

Электролиз

Сущность электролиза. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов. Электролиз с нерастворимыми и растворимыми анодами. Анодное окисление и катодное восстановление. Потенциал разложения. Понятие о перенапряжении. Последовательность восстановления катионов и окисления анионов на инертных электродах.

Основы гальванических методов нанесения металлических покрытий. Применение электролиза. Законы электролиза. Выход по току.

Вопросы к управляемой самостоятельной работе студентов:

1. Основные способы выражения состава раствора.
2. Законы Вант-Гоффа и Рауля для неэлектролитов и электролитов.

Тема 2.1. Растворы неэлектролитов и их свойства

План:

1. Сольватная теория растворения:
– общая характеристика растворов;

- теории процесса растворения;
 - термодинамика процесса растворения.
2. Осмотическое давление:
- явление осмоса;
 - закон Вант-Гоффа.
3. Законы Рауля.

Научно-теоретический материал

Основные характеристики растворов

Растворы имеют большое значение в жизни и практической деятельности человека. *Раствором называется твердая, жидкая или газообразная система, состоящая из двух или более компонентов (составных частей), относительные количества которых могут изменяться в широких пределах.* Всякий раствор состоит из растворенного вещества и растворителя, то есть среды, в которой это вещество равномерно распределено в виде молекул, агрегатов молекул или ионов. Однородность растворов делает их очень сходными с химическими соединениями. Отличие растворов от химических соединений состоит в том, что состав раствора может изменяться в широких пределах. Наиболее важный вид растворов – жидкие растворы.

Растворение представляет собой сложный физико-химический процесс.

Физическая теория растворения (Вант-Гофф, Аррениус): растворитель и растворенное вещество индифферентны (безразличны), то есть между ними нет химического взаимодействия. Равномерное распределение растворенного вещества между молекулами растворителя происходит за счет диффузии. Такие растворы называются идеальными. По своим свойствам к идеальным растворам приближаются лишь очень разбавленные растворы, то есть растворы с очень низкой концентрацией растворенного вещества.

Свидетельством более сложных химических взаимодействий растворенного вещества и растворителя являются факты, связанные с энергетическим эффектом при растворении, явлением контракции (сжатие раствора) и образованием окрашенных ионов.

Химическая, или сольватная теория растворения (Д. И. Менделеев): между растворенным веществом и растворителем существуют взаимодействия за счет межмолекулярных взаимодействий,

образования водородной связи и пр., приводящие к образованию сольватов (или гидратов, если растворителем является вода).

Рассмотрим растворение кристалла сахара в воде.

1. Полярные молекулы воды ориентируются относительно молекул сахара. Благодаря притяжению со стороны молекул воды и собственным колебательным движениям молекулы сахара отделяются от кристалла и переходят в раствор. При растворении молекулярного кристалла (сахар) происходит разрушение межмолекулярных связей в растворяющемся твердом веществе, требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом (изобарно-изотермические условия) растет: $\Delta H_{\text{разр. св}} > 0$. Энтропия системы также увеличивается: $\Delta S_{\text{разр. св}} > 0$.

2. Химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом приводит к образованию устойчивых соединений – сольватов (или гидратов) и сопровождается выделением энергии. Энтальпия и энтропия системы при этом уменьшаются: $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$; $\Delta S_{\text{сольв}} < 0$. Гидраты настолько прочны, что при выделении из водных растворов многих растворенных веществ вода входит в состав их кристаллов. Вещества, в кристаллы которых входят молекулы воды, называются *кристаллогидратами*, а содержащаяся в них вода – *кристаллизационной*. Например, медный купорос – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – пентагидрат сульфата меди (II).

3. Самопроизвольное перемешивание раствора или равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии. Энтальпия и энтропия системы при этом увеличивается: $\Delta H_{\text{диффуз}} > 0$; $\Delta S_{\text{диффуз}} > 0$.

Суммарный тепловой эффект процесса растворения

$$\Delta H_{\text{раствор}} = \Delta H_{\text{разр. св}} + \Delta H_{\text{сольв}} + \Delta H_{\text{диффуз}}$$

может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение). Если в воде растворяются газы или жидкости, то энергия, затрачиваемая на разрыв межмолекулярных связей, невелика, и процесс растворения сопровождается выделением теплоты ($\Delta H_{\text{раствор}} < 0$). Если растворяются кристаллические вещества, то разрушение решетки требует значительной затраты энергии. Поэтому растворение твердых веществ в воде часто проходит с поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{раствор}} > 0$) и является эндотермическим процессом. Изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества, называется *энтальпией растворения* этого вещества. Процесс растворения сопровождается значительным

возрастанием энтропии системы ($\Delta S_{\text{раствор}} > 0$), так как в результате равномерного распределения частиц одного вещества в другом резко увеличивается число микросостояний системы:

$$\Delta S_{\text{раствор}} = \Delta S_{\text{разр. св}} + \Delta S_{\text{сольтв}} + \Delta S_{\text{диффуз.}}$$

Поэтому, несмотря на эндотермичность растворения большинства кристаллов, изменение энергии Гиббса системы при растворении отрицательно ($\Delta G_{\text{раствор}} < 0$), и процесс протекает самопроизвольно:

$$\Delta G_{\text{раствор}} = \Delta H_{\text{раствор}} - T\Delta S_{\text{раствор.}}$$

Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Раствор, в котором устанавливается равновесие между растворением и образованием (осаждением, кристаллизацией, выделением) вещества, называется насыщенным. Растворимость (S) – это концентрация вещества в насыщенном при данной температуре растворе, или максимальная масса вещества, способная раствориться в 100 г растворителя при данной температуре (г/100 г растворителя).

Если в 100 г растворителя растворяется более 10 г вещества, то такое вещество принято называть хорошо растворимым; если растворяется менее 1 г вещества – малорастворимым; и практически нерастворимым, если в раствор переходит менее 0,01 г вещества.

Обычно вещества, состоящие из полярных молекул, и вещества с ионным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях, а неполярные вещества – в неполярных растворителях, то есть «подобное растворяется в подобном».

Растворимость газов с увеличением температуры уменьшается.

Отношение количества или массы вещества, содержащегося в системе, к объему или массе этой системы называют концентрацией (см. подробно: лабораторная работа «Способы выражения состава раствора»).

Растворы неэлектролитов и их свойства

Неэлектролиты – вещества, которые не диссоциируют на ионы в растворах и в расплавах и не проводят в них электрический ток. К неэлектролитам относятся в основном органические соединения, например, сахар, этанол, формальдегид и пр.

Коллигативные свойства растворов – это свойства, которые зависят лишь от числа частиц растворенного вещества и при данных

условиях не зависят от химической природы растворенного вещества и растворителя. К коллигативным свойствам растворов неэлектролитов относят:

- 1) осмотическое давление;
- 2) понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;
- 3) понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов по сравнению с температурами замерзания и кипения чистых растворителей. Эти свойства проявляются в случае растворов нелетучих растворенных веществ.

Осмоз. Осмотическое давление. Самопроизвольный переход растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель, называется осмосом.

Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора – в более концентрированный, поэтому концентрированный раствор разбавляется, при этом увеличивается его объем и высота его уровня h (рис. 30). Количественно осмос характеризуется осмотическим давлением, равным силе, вызывающей осмос и приходящейся на единицу площади поверхности ее действия. Осмотическое давление равно такому давлению, которое нужно приложить к раствору для предотвращения проникновения в него растворителя, то есть для прекращения осмоса. Схема простейшего осмометра – прибора для измерения осмотического давления – приведена на рис. 30. При измерениях осмотического давления различных растворов было установлено, что его величина зависит от концентрации раствора и от температуры, но не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя.

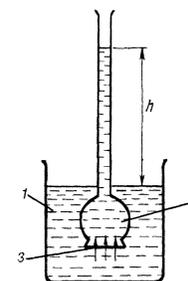


Рис. 30. Схема простейшего осмометра:
1 – растворитель; 2 – раствор; 3 – полупроницаемая мембрана

Для растворов неэлектролитов невысоких концентраций зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора определяется законом Вант-Гоффа и описывается уравнением

$$p_{\text{осм}} = CRT,$$

где $p_{\text{осм}}$ – осмотическое давление раствора, кПа или атм;

C – молярная концентрация раствора, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К) или 0,082 атм·л/(моль·К);

T – абсолютная температура раствора, К.

Молярная концентрация раствора C представляет собой отношение количества растворенного вещества к объему раствора ($V_{\text{р-ра}}$), а количество вещества равно его массе ($m_{\text{в-ва}}$), деленной на молярную массу ($M_{\text{в-ва}}$):

$$C = m_{\text{в-ва}} / (M_{\text{в-ва}} V_{\text{р-ра}}).$$

Подставляя значение C в уравнение Вант-Гоффа, найдем

$$p_{\text{осм}} V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}} RT.$$

Полученное уравнение по форме напоминает уравнение Клапейрона–Менделеева для состояния идеального газа $pV = nRT$ и позволяет по величине осмотического давления раствора определять молярную массу растворенного вещества.

Явление осмоса играет очень важную роль в жизни человека, животных и растительных организмов. Все биологические процессы обмена в живых организмах происходят благодаря осмосу. Оболочки клеток представляют собой полупроницаемые мембраны, через которые легко проникает вода, но не проникают вещества, растворенные во внутриклеточной жидкости. Проникая в клетки, вода создает в них избыточное давление, которое слегка растягивает оболочки клеток и поддерживает их в напряженном состоянии. Вот почему такие мягкие органы растения, как травянистые стебли, листья, лепестки цветов, обладают упругостью. Клеточный сок растений характеризуется осмотическим давлением от 5 до 10 атм. Среднее осмотическое давление крови при 36 °С равно 6,08 атм (780 кПа).

Концентрированные растворы сахара (сироп) и соли (рассол) широко применяются для консервирования продуктов, так как вызывают удаление воды из микроорганизмов (плазмолиз) и их гибель.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются изотоническими.

Первый закон Рауля. Молекулы нелетучего растворенного компонента раствора препятствуют улетучиванию из раствора молекул растворителя. Французский ученый Ф.-М. Рауль установил, что понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором (Δp) пропорционально молярной доле растворенного нелетучего вещества $\chi_{\text{в-ва}}$:

$$\Delta p = p^0 - p = p^0 \chi_{\text{в-ва}},$$

где p^0 , p – давления насыщенного пара растворителя соответственно над чистым растворителем и над раствором.

Поскольку относительное понижение давления пара растворителя над раствором есть отношение величины этого понижения к давлению насыщенного пара над чистым растворителем:

$$(p^0 - p)/p^0 \text{ или } \Delta p / p^0,$$

то первый закон Рауля может быть записан в виде

$$\Delta p / p^0 = \chi_{\text{в-ва}}$$

и сформулирован следующим образом: «*Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества*».

Второй закон Рауля. Из первого закона Рауля следует, что с увеличением в растворе содержания нелетучего растворенного компонента, давление пара растворителя над раствором уменьшается. Следовательно, температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя (рис. 31).

Это обусловлено тем, что давление насыщенного пара растворителя над раствором становится равным атмосферному давлению (условие кипения жидкости) при более высокой температуре, чем в случае чистого растворителя.

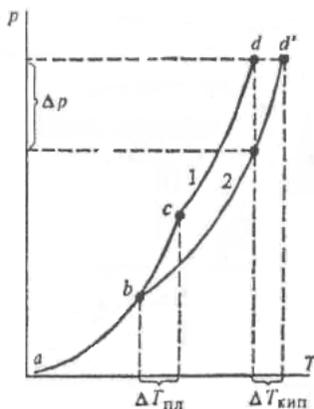


Рис. 31. Кривые зависимости давления насыщенного пара растворителя (p) от температуры (T) над чистым растворителем (1) и над раствором (2): a, b, c – соответствуют наличию в системе индивидуальных кристаллов растворителя; c, d – чистый растворитель в жидком состоянии; b, d' – раствор жидкий

Изучая температуры кипения и температуры замерзания разбавленных растворов различных неэлектролитов, Рауль установил, что:

- а) повышение температуры кипения раствора ($\Delta T_{\text{кип}}$) пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества (C_m);
- б) понижение температуры замерзания раствора (ΔT_3) пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества (C_m).

Эбуллиоскопическая часть второго закона Рауля может быть записана в следующем виде:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \mathcal{E}_T C_m,$$

где $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{р-ра}} - T_{\text{р-ля}}$ – повышение температуры кипения раствора; $T_{\text{р-ра}}$ – температура кипения раствора; $T_{\text{р-ля}}$ – температура кипения чистого растворителя;

\mathcal{E}_T – эбуллиоскопическая постоянная.

Эбуллиоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя, но не зависит от природы растворенного вещества. Эбуллиоскопическая постоянная показывает на сколько градусов изменяется температура кипения растворителя, при $C_m = 1$ моль/кг растворителя. Например, для воды эбуллиоскопическая постоянная равна 0,52, а для бензола – 2,6.

Криоскопическая часть второго закона Рауля может быть записана в следующем виде:

$$\Delta T_3 = K_T C_m,$$

где $\Delta T_3 = T_{\text{р-ля}} - T_{\text{р-ра}}$ – понижение температуры замерзания раствора; $T_{\text{р-ля}}$ – температура замерзания чистого растворителя; $T_{\text{р-ра}}$ – температура замерзания раствора;

K_T – криоскопическая постоянная.

Криоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя, но не зависит от природы растворенного вещества. Криоскопическая постоянная показывает, на сколько градусов изменяется температура замерзания (кристаллизации) растворителя, при $C_m = 1$ моль/кг растворителя. Например, для воды криоскопическая постоянная равна 1,86, а для бензола – 5,07.

На измерениях температур кипения и замерзания растворов основаны эбуллиоскопический и криоскопический методы определения молярных масс веществ.

Моляльная концентрация выражается соотношением

$$C_m = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}},$$

где $M_{\text{в-ва}}$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества, г;

$m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, г.

Подставив выражение моляльной концентрации в выражения второго закона Рауля, получим

$$M_{\text{в-ва}} = \frac{K_T m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\Delta T_3 m_{\text{р-ля}}}$$

или

$$M_{\text{в-ва}} = \frac{\mathcal{E}_T m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} m_{\text{р-ля}}}.$$

Из этих равенств можно рассчитать массу вещества (например, этиленгликоля), которую необходимо добавить к определенной массе растворителя, чтобы получить раствор с определенной температурой замерзания или кипения (антифриз).

Вопросы для самоконтроля:

1. Что называется раствором?
2. Какие теории растворения существуют?
3. Что происходит с энтальпией и энтропией при образовании сольватов (гидратов)?
4. Что такое осмотическое давление?
5. Что называется осмосом? Где проявляется осмос?
6. Что является причиной осмотического давления?
7. Как формулируется закон Вант-Гоффа?
8. Как формулируется первый закон Рауля?
9. Где больше давление насыщенного пара: над растворителем или над раствором?
10. Что является причиной изменения величины давления насыщенного пара растворителя над раствором?
11. Как формулируется второй закон Рауля?
12. Каков физический смысл криоскопической и эбуллиоскопической постоянных?
13. Какое практическое значение имеют законы Вант-Гоффа и Рауля?

Тема 2.2. Растворы электролитов и их свойства

План:

1. Электролитическая диссоциация.
2. Изотонический коэффициент:
 - закон Вант-Гоффа для электролитов;
 - первый закон Рауля для электролитов;
 - второй закон Рауля для электролитов;
 - изотонический коэффициент и степень диссоциации.
3. Сильные и слабые электролиты:
 - кажущаяся степень диссоциации для сильных электролитов;
 - диссоциация слабых электролитов;
 - константы кислотности и основности;
 - закон разбавления Оствальда.

Научно-теоретический материал

Электролитическая диссоциация и ее причины

Электролиты – вещества, диссоциирующие в растворах и расплавах на ионы и проводящие в таких средах электрический ток.

Электролитическая диссоциация – процесс распада молекулы электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя. Растворитель играет важную роль в процессе диссоциации. В неполярных растворителях (органические вещества) потенциально-нейтральный электролит не диссоциирует. Потенциальными электролитами являются вещества с ионной или ковалентной полярной связями.

Рассмотрим два наиболее типичных случая диссоциации электролитов, которые определяются структурой растворяющегося вещества в безводном состоянии.

Первый случай касается диссоциации растворяющихся солей, то есть кристаллов с ионной связью (рис. 32).

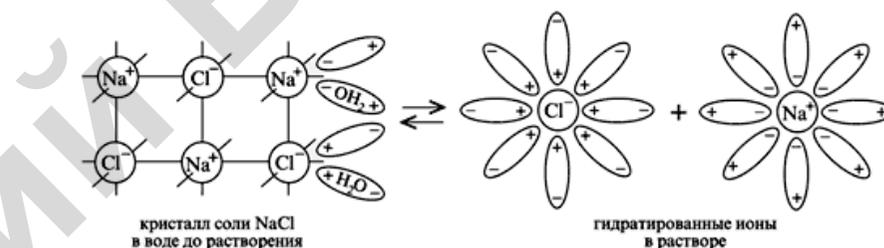


Рис. 32. Схема диссоциации кристалла хлорида натрия

Например, при внесении в воду кристалла хлорида натрия, имеющего ионный тип связи, происходит следующее:

1. Полярные молекулы воды, обладающие дипольными моментами, ориентируются относительно положительных ионов натрия Na^+ своими отрицательными полюсами, а положительными полюсами – относительно отрицательных хлорид-ионов Cl^- в результате электростатического взаимодействия (ион-дипольного). В результате такого взаимодействия ионов соли и молекул воды, а также тепловых колебаний ионов в кристалле, происходит отделение ионов от кристалла, то есть разрыв ионных связей в кристалле хлорида натрия. Этот этап характеризуется увеличением энтальпии и энтропии системы (эндотермический процесс).

2. Отделенные ионы переходят в раствор, и их со всех сторон окружают дипольные молекулы воды, то есть происходит образование гидратированных ионов. Образование гидратированных ионов сопровождается уменьшением энтальпии и энтропии системы (экзотермический процесс).

3. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходят следующие слои, идет постепенное растворение ионного кристалла. Гидратированные ионы в результате диффузии равномерно распределяются по всему объему раствора. Энтальпия и энтропия системы при этом увеличиваются (эндотермический процесс).

Второй случай диссоциации электролитов – случай диссоциации при растворении, например, кислот, то есть веществ, состоящих из полярных молекул (рис. 33).

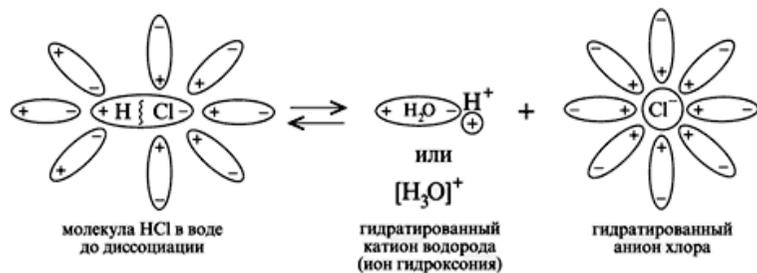


Рис. 33. Схема диссоциации полярной молекулы хлороводорода

Молекулы воды, притягиваясь к концам полярной молекулы хлороводорода (диполь-дипольное взаимодействие), вызывают удаление ее полюсов – еще сильнее поляризуют молекулу. Такая поляризация в сочетании с колебательными тепловыми движениями атомов в молекуле кислоты, а также с непрерывным тепловым движением окружающих ее молекул воды приводит в конечном счете к распаду полярной молекулы на ионы (диссоциации). Как и в случае диссоциации ионного кристалла, эти ионы гидратируются.

Отклонения от законов Вант-Гоффа и Рауля для растворов электролитов. Изотонический коэффициент

Растворы электролитов являются ионными проводниками (проводники второго рода). В них наблюдаются отклонения от законов Вант-Гоффа и Рауля. Например, согласно второму закону Рауля при введении 1 моль вещества на 1000 г воды температура замерзания должна снижаться на 1,86 °С, а фактически снижается на 3,18 °С в растворе NaCl и на 5,2 °С в растворе MgCl₂. Вант-Гофф ввел поправочный коэффициент, называемый изотоническим коэффициентом (*i*). Он установил, что коэффициент *i* выражается дробными числами, которые с разбавлением раствора возрастают, приближаясь

к целым числам. Подстановка изотонического коэффициента в уравнения Вант-Гоффа и Рауля позволяет применять их и для разбавленных растворов электролитов. Изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа) характеризует отклонение законов от идеальных растворов вследствие электролитической диссоциации электролитов, то есть показывает, во сколько раз увеличивается число частиц в растворе электролита в результате его диссоциации.

С учетом электролитической диссоциации рассмотренные выше коллигативные свойства для разбавленных растворов электролитов можно выразить следующими соотношениями:

– закон Вант-Гоффа:

$$p_{\text{осм}} = iCRT;$$

– первый закон Рауля:

$$\Delta p/p^0 = i \chi_{\text{в-ва}};$$

– второй закон Рауля:

а) эбуллиоскопическая часть:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \Delta T C_m;$$

б) криоскопическая часть:

$$\Delta T_3 = i K_T C_m.$$

Сильные и слабые электролиты. По способности к диссоциации электролиты разделяются на слабые, средней силы и сильные. Аррениус объяснил, что лишь часть электролита диссоциирует в растворе на ионы, и ввел для количественной характеристики электролитической диссоциации понятие «степень диссоциации». Отношение числа молекул, распавшихся на ионы (*n*), к общему числу растворенных молекул электролита (*N*) называется степенью диссоциации (α):

$$\alpha = n/N.$$

Степень электролитической диссоциации принято выражать либо в долях единицы, либо в процентах.

Отнесение электролита к той или иной группе основано на экспериментально определяемом значении степени электролитической диссоциации (по электропроводности его 0,1 н. раствора при 25 °С).

Сильные электролиты в водных растворах (или полярных растворителях) диссоциируют практически полностью. Истинная степень их диссоциации близка к 1 (100 %), хотя экспериментально наблюдаемая (кажущаяся) находится в пределах от 30 % и выше.

К ним относятся, например, HClO_4 , HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaCl , CuSO_4 и др.

Электролиты средней силы диссоциируют частично, они имеют степень электролитической диссоциации от 3 до 30 %. Это, например, HF , H_3PO_4 , H_2SO_3 , HCOOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и др.

Слабые электролиты диссоциируют на ионы в очень малой степени. В растворах они находятся, в основном, в недиссоциированном состоянии (в молекулярной форме); для них $\alpha < 3\%$. Например, к ним относятся H_2CO_3 , H_2S , HCN , CH_3COOH , NH_4OH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и др.

Уравнение процесса электролитической диссоциации сильного электролита записывается с указанием его практической необратимости: приводится лишь одна стрелка, направленная от молекулярной формы электролита к его ионам:



Для электролитов средней силы и слабых в растворе устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами, поэтому уравнения электролитической диссоциации записываются с учетом обратимости реакции:



Степень электролитической диссоциации электролита в растворе зависит от природы электролита и растворителя, концентрации и температуры.

С уменьшением концентрации электролита степень его электролитической диссоциации возрастает, так как при разбавлении раствора уменьшается вероятность эффективного столкновения разноименных ионов.

Повышение температуры ведет к увеличению кинетической энергии движения молекул растворителя в растворе и запаса колебательной энергии в молекуле электролита. Это приводит к более эффективному разрыву молекул на ионы, в результате чего степень электролитической диссоциации увеличивается.

Степень электролитической диссоциации α для сильных электролитов и изотонический коэффициент i связаны соотношением

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1},$$

где k – количество ионов, на которое диссоциирует одна молекула электролита. Например, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$, следовательно, $k = 5$.

В водных растворах сильные электролиты полностью диссоциированы, и среднее расстояние между гидратированными ионами сравнительно мало. При этом силы электростатического притяжения и отталкивания между ионами довольно велики, и ионы не вполне свободны, так как движение их стеснено данными взаимодействиями. Благодаря этим силам каждый ион как бы окружен шарообразным скоплением противоположно заряженных ионов, получившим название «ионная атмосфера». Тогда, например, движение положительных ионов в сторону отрицательного электрода тормозится силами притяжения отрицательно заряженной «ионной атмосферы» к положительному электроду. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее проявляется тормозящее действие «ионной атмосферы» на электрическую проводимость раствора. В связи с этим определяемое по электрической проводимости значение степени диссоциации сильных электролитов принято называть «кажущаяся степень диссоциации».

Состояние сильных электролитов в водных растворах. В сильных электролитах, особенно при высоких концентрациях растворенного вещества, происходят процессы, приводящие к отклонениям от законов идеальных растворов. Это связано с тем, что в состав ионной атмосферы, возникающей при сольватации, входит значительное количество противоионов, образованных при электролитической диссоциации электролита. Таким образом, для сильных электролитов при высоких концентрациях взаимодействие противоионов значительно усложняет описание их поведения в растворе. Для того, чтобы сохранить вид математического аппарата и законы, сформулированные для слабых электролитов (или сильных электролитов при низких концентрациях), вводится понятие активности, или эффективной концентрации (a).

Активность иона a – это величина, подстановка которой в термодинамические соотношения идеальных растворов вместо концентрации делает пригодными эти соотношения для описания реальных растворов сильных электролитов. Активность связана с молярной концентрацией (C) соотношением

$$f = \frac{a}{C},$$

где f – коэффициент активности. Значение коэффициента активности f для сильных электролитов меньше единицы. Для разбавленных растворов принимают $f = 1$.

Константа диссоциации слабых электролитов. К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между молекулами и ионами, применимы законы химического равновесия. В протолитической теории для характеристики химического равновесия используются константы кислотности (K_k) и основности (K_o), а в теории электролитической диссоциации – константы диссоциации (K_d). *Протолитиз – реакция присоединения иона водорода молекулой воды или молекулой основания* (с образованием иона гидроксония).

Протолитическая теория объясняет кислотно-основные свойства химических веществ исходя из того, что кислотные или основные свойства частиц обусловлены их способностью отдавать или присоединять катион водорода (протон H^+)

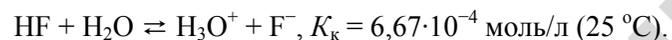
Для уравнения слабой кислоты HA ($HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$) константа кислотности запишется в виде

$$K_k = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]},$$

а константа основности для уравнения слабого анионного основания A^- ($A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$) запишется в виде

$$K_o = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]}.$$

Значения констант кислотности и основности приводятся в справочниках. Запись значений константы и температуры делается в одной строке поля уравнения реакции, например:



Константы кислотности и основности зависят от природы электролита, растворителя, от температуры, но не зависят от концентрации раствора. Они характеризуют способность данной кислоты или данного основания распадаться на ионы: чем выше значение константы, тем легче электролит диссоциирует.

В теории электролитической диссоциации учитывается способность электролита распадаться на ионы. Рассмотрим в качестве примера процесс электролитической диссоциации фтороводородной кислоты HF:



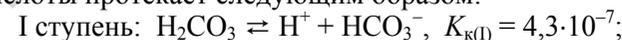
Такая запись означает, что в растворе происходят непрерывно два противоположных процесса: распад молекул на ионы и

соединение разноименно заряженных ионов в молекулы. Начиная с некоторого времени, в системе устанавливается состояние, при котором противоположные процессы протекают с одинаковыми скоростями – устанавливается состояние равновесия. Равновесие диссоциации слабого электролита можно охарактеризовать *константой электролитической диссоциации*, которая представляет собой отношение произведения равновесных молярных концентраций ионов к равновесной молярной концентрации непродиссоциировавших молекул. Так, константа диссоциации HF будет равна

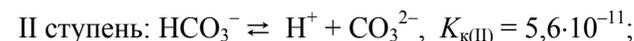
$$K_d = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]_{\text{недис}}}.$$

Величина константы диссоциации зависит от природы слабого электролита и растворителя, а также от температуры.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Например, процесс диссоциации угольной кислоты протекает следующим образом:



$$K_{k(I)} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]};$$



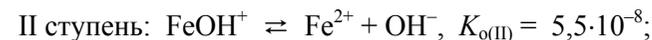
$$K_{k(II)} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}.$$



Аналогично для двух ступеней диссоциации гидроксида железа (II) можно записать:



$$K_{o(I)} = \frac{[OH^-][FeOH^+]}{[Fe(OH)_2]};$$



$$K_{o(II)} = \frac{[OH^-][Fe^{2+}]}{[Fe(OH)^+]}$$



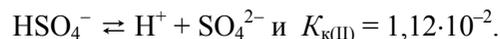
При ступенчатой диссоциации веществ распад по следующей ступени всегда происходит в меньшей степени, чем по предыдущей.

Это объясняется тем, что энергия, которую нужно затратить для отрыва иона, минимальна при его отрыве от нейтральной молекулы и становится больше при диссоциации по каждой следующей ступени.

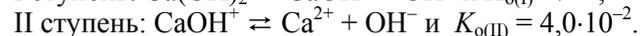
В случае разбавленных растворов сильных электролитов можно считать, что их диссоциация происходит практически полностью. Например, при диссоциации серной кислоты по первой ступени:



так как $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{недис}} \rightarrow 0$, тогда как для второй ступени:



То же относится и к диссоциации сильных оснований, например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Закон разбавления Оствальда

Пусть слабая кислота HA (H^+ – ион водорода, A^- – анион) с молярной концентрацией C диссоциирует по уравнению



Степень диссоциации кислоты равна α . Тогда при достижении равновесия концентрации ионов H^+ и A^- составят αC , а концентрация недиссоциированных молекул кислоты – $(C - \alpha C) = C(1 - \alpha)$. Тогда константа диссоциации запишется в виде

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]_{\text{недис}}} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha)C}$$

или

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}.$$

Это выражение носит название *закона разбавления (разведения) Оствальда*.

В случае, когда степень диссоциации электролита $\alpha \ll 1$, величиной α по сравнению с 1 можно пренебречь и закон разбавления Оствальда записать в упрощенном виде:

$$K_{\text{д}} \approx \alpha^2 C.$$

Поскольку при постоянной температуре константа диссоциации не зависит от концентрации электролита $K_{\text{д}} = \text{const}$, то из закона разбавления Оствальда следует, что степень диссоциации слабого электролита α тем больше, чем ниже концентрация, то есть чем больше разбавлен раствор. При введении в равновесный раствор ионов H^+ или A^- произойдет сдвиг равновесия диссоциации влево в соответствии с принципом Ле Шателье и установится новое равновесие с другими концентрациями $[\text{H}^+]$, $[\text{A}^-]$ и $[\text{HA}]_{\text{недис}}$, но с той же $K_{\text{д}}$. Константа диссоциации будет меняться только при варьировании температуры.

Вопросы для самоконтроля:

1. Что называется электролитической диссоциацией?
2. Что такое неэлектролит и электролит?
3. Какие вещества являются потенциальными электролитами?
4. Каковы причины электролитической диссоциации?
5. Почему в законы Вант-Гоффа и Рауля для электролитов вводят изотонический коэффициент?
6. Как отличить сильный и слабый электролиты?
7. Каким отношением связаны между собой степень диссоциации и изотонический коэффициент?
8. Как диссоциируют слабые электролиты?
9. Что характеризует константа диссоциации?
10. Как связаны между собой степень и константа диссоциации слабого электролита?
11. Почему для сильного электролита степень диссоциации называется кажущейся?

Тема 2.3. Дисперсное состояние вещества

План:

1. Дисперсное состояние вещества.
2. Устойчивость дисперсных систем.

Научно-теоретический материал

Дисперсное состояние вещества

Истинный раствор (однородная устойчивая система переменного состава, состоящая из двух и более компонентов) представляет гомогенную смесь компонентов, содержащую молекулы, атомы или ионы.

Данные системы могут находиться в газообразном, жидком и твердом агрегатном состоянии; в их состав входят как минимум растворитель и растворенное вещество; они характеризуются такими параметрами, как температура, давление, содержание растворенного вещества.

При увеличении размеров частиц (агрегация молекул) истинный раствор становится гетерогенной системой, состоящей из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела. Грубо- и тонкодисперсные системы называются дисперсными.

Дисперсная система – система, в которой одно вещество распределено в среде другого вещества в виде очень мелких частиц. Изучение свойств дисперсных систем является предметом самостоятельной науки о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем – коллоидной химии.

Все дисперсные системы состоят из сплошной фазы, называемой дисперсионной средой, и прерывистой фазы (частиц), называемой дисперсной фазой. Необходимым условием существования дисперсной системы является взаимная нерастворимость веществ, образующих дисперсную фазу и дисперсионную среду.

Количественной характеристикой степени раздробленности вещества служит *дисперсность системы (D)* – величина, обратная поперечному размеру (*d*) дисперсных частиц: $D = 1/d$. Поперечным размером сферических или волоконистых частиц является их диаметр, для кубических частиц – ребро куба, для пленок – их толщина.

Устойчивость дисперсных систем. С течением времени в дисперсных системах происходят изменения, которые приводят к их разрушению, то есть они обладают ограниченной устойчивостью. Изменения дисперсных систем обусловлены явлением коагуляции – взаимодействием частиц дисперсной фазы друг с другом, приводящим к их укрупнению и уменьшению дисперсности системы. Укрупненные частицы в результате коагуляции могут отделяться от дисперсионной среды, что приводит или к их осаждению – седиментации, или к их всплыванию.

Дисперсные системы при определенных условиях могут долго сохраняться. Устойчивость дисперсных систем обусловлена двумя факторами:

– агрегативная устойчивость – способность коллоидных систем сохранять первоначальную степень дисперсности (способность противостоять слипанию частиц) за счет сольватной оболочки и наличия на границе фаз двойного электрического слоя;

– кинетическая (седиментационная) устойчивость – это способность противостоять осаждению (седиментации) частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести. Седиментации препятствуют тепловые (броуновские) движения частиц дисперсионной среды, что обуславливает малую частоту столкновения частиц дисперсной фазы. При укрупнении частиц дисперсной фазы начинают проявляться силы притяжения.

Вопросы для самоконтроля:

1. По каким признакам, отличным от истинных растворов, классифицируют гетерогенные дисперсные системы?
2. Как можно повысить устойчивость гетерогенных дисперсных систем?

Тема 2.4. Дисперсные системы и коллоидные растворы

План:

1. Гетерогенные дисперсные системы:
 - классификация гетерогенных систем;
 - суспензия и эмульсия;
 - поверхностно-активные вещества;
 - стабилизация суспензий и эмульсий.
2. Коллоидные растворы:
 - понятие о коллоидных растворах;
 - получение коллоидных растворов;
 - структура коллоидной частицы – мицеллы;
 - коагуляция коллоидного раствора;
 - почвенный поглощающий комплекс.

Научно-теоретический материал

Классификация гетерогенных систем

Смеси веществ в зависимости от размера частиц классифицируют следующим образом:

- грубодисперсные системы (взвеси), размер частиц более 100 нм (10^{-7} м);
- тонкодисперсные системы (коллоиды), размер частиц 10–100 нм (10^{-9} ÷ 10^{-7} м);
- истинные растворы с размером частиц до 10 нм.

Дисперсные системы также классифицируются по агрегатным состояниям дисперсной фазы и дисперсионной среды (табл. 17).

При схематической записи агрегатного состояния дисперсных систем первым указывают буквами агрегатное состояние дисперсной фазы, затем через косую линию записывают агрегатное состояние дисперсионной среды.

Таблица 17

Классификация дисперсных систем

| Дисперсионная среда | Дисперсная фаза | Условные обозначения | Назв. дисп. сист. | Пример |
|---------------------|-----------------|----------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Газ | Газ | г/г | Аэрозоли | Флуктуации плотности газов в воздушной сфере |
| | Жидкость | ж/г | | Туман, облака |
| | Твердое тело | т/г | | Дым, пыль, порошок |
| Жидкость | Газ | г/ж | Лиозоли | Пена, газированная вода, газовая эмульсия |
| | Жидкость | ж/ж | | Молоко, майонез, нефть, смазки (эмульсии) |
| | Твердое тело | т/ж | | Шлифовальные пасты, золи (суспензии или взвеси) |
| Твердое тело | Газ | г/т | Литозоли | Пемза, пенопласт |
| | Жидкость | ж/т | | Жемчуг, жидкие включения в кристаллы, влажный грунт, почва |
| | Твердое тело | т/т | | Сплавы металлов (сталь, чугун), цветные стекла, минералы, бетон |

Дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой называют аэрозолями. Чтобы подчеркнуть, что дисперсионной средой является жидкость, используют термин «лиозоли» (греч. *лиос* – жидкость). Дисперсные системы с твердотельной дисперсионной средой называют литозолями (греч. *литос* – камень или твердый).

Суспензии, эмульсии

Суспензия (т/ж) – дисперсная система, состоящая из твердой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды. По concentra-

ции частиц суспензии классифицируются на разбавленные (взвеси) и концентрированные (пасты).

Суспензии широко используются в керамической промышленности, в производстве лаков, красок и пр. В сельском хозяйстве применяют суспензии пестицидов, инсектицидов, фунгицидов и т. п. Многие строительные материалы используют в виде суспензий. Шлифовальные пасты применяются в металлообрабатывающей промышленности.

Эмульсия (ж/ж) – дисперсная система, состоящая из двух взаимно нерастворимых жидкостей, одна из которых распределена в другой в виде мельчайших капелек. Полярная жидкость в эмульсии обозначается как вода (в), неполярная – как масло (м).

По полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды эмульсии делят:

– на прямые эмульсии (капли неполярной жидкости распределены в полярной жидкости; масло, как дисперсная фаза в воде как дисперсионной среде – (м/в));

– обратные эмульсии (капли полярной жидкости распределены в неполярной жидкости (в/м): косметические кремы, сырая нефть).

Большое значение в промышленности имеют эмульсолы – смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), применяющиеся для охлаждения режущих инструментов при механической обработке металлов. Эмульсол – сложная композиция, состоящая из воды, масла, эмульгатора. Для придания СОЖ антикоррозионных и пассивирующих свойств добавляют растворы неорганических солей (NaNO_2 , Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 и др.), а также активные присадки, чаще всего элементорганические соединения, содержащие серу, фосфор, цинк и пр. Эмульсии – системы неустойчивые, что связано с избытком межфазной свободной энергии. Для снижения свободной энергии служит эмульгатор.

По взаимодействию между частицами дисперсной фазы дисперсные системы классифицируют следующим образом:

1) свободнодисперсные системы: частицы дисперсной фазы не связаны между собой и свободно перемещаются. В этих системах частицы дисперсной фазы не имеют контактов, участвуют в беспорядочном тепловом движении, свободно перемещаются под действием силы тяжести. К свободнодисперсным системам относятся аэрозоли, лиозоли, разбавленные суспензии и эмульсии. Они текучи;

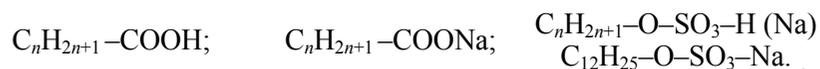
2) связнодисперсные системы: частицы дисперсной фазы связаны между собой и образуют пространственную сетку. В этом

случае одна из фаз не перемещается свободно, поскольку структурно закреплена в виде каркаса или сетки. Такая структура ограничивает текучесть дисперсной системы и придает ей способность сохранять форму. Примерами связнодисперсных систем могут служить концентрированные эмульсии (сливочное масло, густые кремы), суспензии (пасты), пены (пенопласт, хлеб, взбитые сливки и т. п.), студни.

Почва (почвенный поглощающий комплекс – ППК), образовавшаяся в результате контакта и уплотнения дисперсных частиц почвенных минералов и гумусовых (органических) веществ, также представляет собой связнодисперсную систему.

Стабилизация суспензий и эмульсий. Для образования устойчивых эмульсий и суспензий в них вводят вещества – эмульгаторы, способные адсорбироваться на поверхности частиц дисперсной фазы, уменьшая поверхностное натяжение на границе двух веществ, образующих дисперсную систему, и придавая ей устойчивость. Эти вещества называются поверхностно-активными (ПАВ).

В качестве ПАВ используют дифильные молекулы, которые состоят из полярной функциональной группы (гидрофильная часть) и неполярного углеводородного радикала (гидрофобная часть). Например, синтетические жирные кислоты и их соли (мыла), высшие жирные спирты и другие соединения:



неполярный радикал полярная группа

додецилсульфат натрия

Условное обозначение дифильной молекулы ПАВ выглядит так: O—, где неполярный радикал обозначен чертой (—), полярная группа – кружком (O).

Благодаря наличию полярной и неполярной частей в молекулах ПАВ, они способны связываться одновременно с полярными и неполярными веществами дисперсной системы – дисперсионной средой и дисперсной фазой.

При стабилизации дисперсной системы т/ж (например, суспензия графита в воде (рис. 34)) молекулы ПАВ взаимодействуют неполярными радикалами с графитом (неполярной дисперсной фазой), а полярными группами – с молекулами воды (полярная дисперсионная среда).

Ситуация при стабилизации, например, обратной эмульсии вода/масло (в/м), выглядит иначе (рис. 35). Молекулы ПАВ взаимодействуют неполярными радикалами с неполярной жидкостью как дисперсионной средой, а полярными группами – с каплями полярной жидкости как дисперсной фазой.



Рис. 34. Стабилизация суспензии

Рис. 35. Стабилизация обратной эмульсии

Коллоиды и коллоидные растворы

Определение «коллоиды» (клееподобные) было предложено Т. Грэмом в 1861 г. для обозначения особого состояния вещества, характеризующегося гетерогенностью и дисперсностью, в котором отдельные частицы представляют собой не молекулы или ионы, а агрегаты, состоящие из большого числа частиц. Эти агрегаты называются мицеллами. Принципиально любое вещество можно перевести в коллоидное состояние. Для этого необходимо достичь определенной степени дисперсности и обеспечить агрегативную устойчивость системы. В общем случае системы с коллоидной степенью дисперсности называют золями. Золи, в которых дисперсионная среда жидкая, а дисперсная фаза – твердая, называются коллоидными растворами.

Для получения коллоидных растворов существует две группы методов: диспергационные и конденсационные.

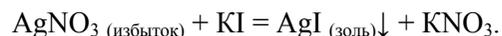
Метод диспергирования основан на принципе механического измельчения вещества – истирание, дробление, раздавливание, расщепление в мельницах и дробилках различных конструкций – с помощью ультразвука и электрического разряда.

Метод конденсации позволяет получать частицы меньшего размера и заключается в объединении молекул в агрегаты. Конденсационные методы делятся на физические и химические. К физической конденсации можно отнести метод замены растворителя и конденсацию паров. Например, коллоидный раствор канифоли можно получить, выливая ее спиртовой раствор в воду, в которой канифоль

нерастворима. Химическая конденсация основана на получении пересыщенных растворов. Дисперсная фаза появляется в результате химической реакции (обмена, гидролиза, восстановления, окисления), а не в результате простого укрупнения или слипания частиц.

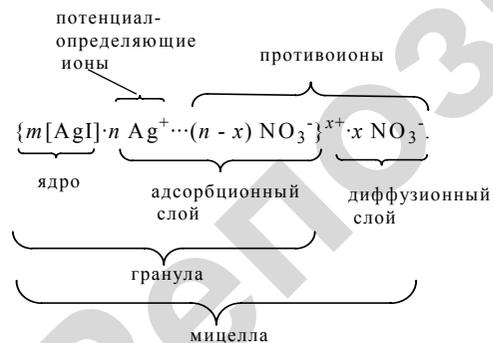
Строение коллоидной частицы – мицеллы. Мицелла представляет собой сложный комплекс структурно связанных между собой разнородных частиц.

Рассмотрим строение мицеллы золя, полученного методом конденсации водных растворов нитрата серебра (избыток) и иодида калия:



В результате образования малорастворимого вещества AgI возникает центр кристаллизации, образующий частицу, состоящую из m молекул иодида серебра (ядро мицеллы), на поверхности которого адсорбируется n ионов Ag^+ , находящихся в избытке по сравнению с Γ . Ионы Ag^+ сообщают частице положительный заряд, называются потенциалопределяющими и входят в состав адсорбционного слоя. Потенциалопределяющие ионы притягивают из раствора противоионы – отрицательные ионы NO_3^- , совокупность которых делится на две части: более плотную, входящую в адсорбционный слой, и менее плотную, образующую диффузионный слой, слабо связанный с гранулой. Гранулой называется ядро мицеллы вместе с адсорбционным слоем. Гранулу еще называют просто коллоидной частицей, и она всегда имеет заряд, определяемый потенциалопределяющими ионами (в отличие от электронеutralной мицеллы). Граница между гранулой и диффузионным слоем называется плоскостью скольжения.

Строение мицеллы схематически записывается следующим образом:



Электрокинетический потенциал. На границе между твердой фазой ядра мицеллы и раствором возникает двойной электрический слой, представляющий поверхностный слой из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака – потенциалопределяющими ионами и противоионами диффузного слоя. Двойной электрический слой мицеллы подразделяется на *адсорбционную* (плотную) и *диффузную* части. Скорость перемещения фаз (двух частей электрического слоя мицеллы) в электрическом поле определяется величиной потенциала на поверхности скольжения, который поэтому назван электрокинетическим, или ξ (дзета)-потенциалом. Электрокинетический потенциал имеет порядок 0,001–0,100 В. Этому потенциалу приписывают знак заряда твердой поверхности ядра мицеллы. В постоянном внешнем электрическом поле гранула перемещается к электроду, знак заряда которого противоположен знаку заряда потенциалопределяющих ионов (заряда ее поверхности).

Диффузная часть двойного электрического слоя наиболее подвижна и изменчива. Повышение концентрации раствора приводит к «вытеснению» противоионов из диффузной части в плотную адсорбционную часть двойного электрического слоя. Толщина двойного электрического слоя и величина ξ -потенциала уменьшаются. При некоторой концентрации раствора (примерно 0,1 н.) все противоионы оказываются вытесненными в адсорбционный слой, и ξ -потенциал становится равным нулю. Такое состояние коллоидной мицеллы называют изоэлектрическим состоянием.

Несмотря на небольшую величину, ξ -потенциал играет существенную роль в устойчивости коллоидных растворов. Наличием электрокинетического потенциала на поверхности коллоидных частиц обусловлена их агрегативная устойчивость. Сохранение коллоидной степени дисперсности во времени связано с наличием одноименного электрического заряда частиц дисперсной фазы, вызывающего их взаимное отталкивание. С увеличением электрокинетического потенциала растет агрегативная устойчивость коллоидных систем, и наоборот.

Коагуляция коллоидного раствора

Коагуляция – слипание коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов, которое происходит вследствие столкновения частиц дисперсной фазы в процессе броуновского движения, их перемешивании или введении коагулятора.

Эффективность процесса коагуляции определяется потенциальной энергией взаимодействия (E) между коллоидными частицами, представляющей собой алгебраическую сумму потенциальной энергии электростатического отталкивания ($E_{от}$) и потенциальной энергии дисперсионного притяжения ($E_{пр}$) между ними: $E = E_{пр} + E_{от}$.

Если $E_{от} > E_{пр}$ (по абсолютной величине), то отталкивание преобладает над притяжением, и коллоидная система устойчива.

Если $E_{от} < E_{пр}$, то происходит слипание в более крупные агрегаты и седиментация последних. В этом случае коллоидный раствор коагулирует, то есть разделяется на коагулянт (осадок) и дисперсионную среду.

Быструю коагуляцию коллоидного раствора можно вызвать добавлением к нему электролита, который заметно уменьшает энергию электростатического отталкивания. Каждый электролит вызывает коагуляцию того или иного коллоидного раствора лишь при концентрации, превышающей некоторый минимум. Минимальная концентрация электролита, вызывающая явную и быструю коагуляцию, называется порогом коагуляции (выражается в моль на 1 л коллоидного раствора). В зависимости от природы электролита и коллоидного раствора порог коагуляции изменяется в пределах от 10^{-5} до 0,1 моль/л (золя). Коагулирующая способность электролита связана с валентностью его ионов: чем больше валентность, тем больше его коагулирующая сила и меньше порог коагуляции (правило Шульце-Гарди).

Почвенный поглощающий комплекс

Особый интерес представляют коллоиды почв. Почва является сложной коллоидной системой. Почвенный поглощающий комплекс (ППК) представляет собой совокупность нерастворимых в воде мелкодисперсных минеральных, органических и органоминеральных соединений почвы, образовавшихся в процессе ее формирования. ППК, особенно его коллоидная фракция (размер, форма частиц почвы и их природа), определяют водопроницаемость и поглощательную способность почвы, которые влияют на урожайность.

Количество коллоидных частиц в почвах неодинаково: в тяжелых глинистых почвах – до 50 % от массы почвы, в суглинистых – до 30 %, в песчаных – до 3 %. В почвенных коллоидах содержится меньше кремнезема (SiO_2), а больше Al_2O_3 , Fe_2O_3 и гумуса.

Коллоиды почв обладают свойством адсорбировать из окружающей среды газы, жидкости, ионы. Крупные частицы почвы не

участвуют в процессах поглощения. Коллоиды почв легко адсорбируют из водных растворов (почвенного раствора) различные катионы: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , H^+ и пр. до полного насыщения поверхности частиц.

Общее количество ммоль катионов, адсорбированное из 100 г почвы, называется *емкостью поглощения* (*емкостью обмена почвой*) и выражается в ммоль (экв) на 100 г почвы. Например, подзолистые почвы имеют емкость поглощения 6–8 ммоль (экв) на 100 г почвы; черноземные почвы – 40–60 ммоль (экв) на 100 г почвы.

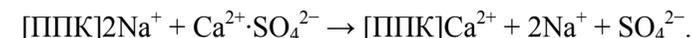
После насыщения поверхности частиц коллоидов катионами может осуществляться только обменная ионная адсорбция (ионообменная сорбция).

Примеры:

а) известкование почв для устранения излишней кислотности:

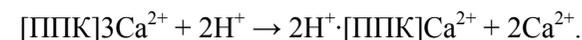


б) гипсование почв (структурирование):



Важнейшие свойства почвы зависят от соотношения адсорбированных катионов. ППК запасает катионы, поступающие в почву, которые без этого могли бы быть легко удалены из нее почвенными водами.

Почвы, благодаря коллоидам, обладают буферным действием – способностью сохранять постоянство pH почвенного раствора при его подкислении или подщелачивании. Закисление почв происходит в результате жизнедеятельности растений и при внесении удобрений, особенно, азотных:



Наибольшим буферным действием обладают тяжелые глинистые почвы, у песчаных почв буферное действие выражено слабо.

Вопросы для самоконтроля:

1. Что собой представляют суспензия и эмульсия?
2. Чем отличаются коллоидный и истинный растворы?
3. Какие структурные части имеет коллоидная частица – мицелла?
4. Что является причиной коагуляции коллоидных частиц?
5. Что представляет собой почвенный поглощающий комплекс? От чего зависят важнейшие свойства почвы?

Тема 2.5. Электродные потенциалы, электродвижущие силы. Химические источники тока

План:

1. Возникновение электродного потенциала:
 - активность металлов;
 - стандартные электродные потенциалы;
 - стандартный водородный электрод;
 - ряд напряжений металлов.
2. Гальванический элемент (ГЭ):
 - электрохимическая схема;
 - анодный и катодный процессы;
 - токообразующая реакция ГЭ;
 - электродвижущая сила (ЭДС);
 - концентрационный ГЭ;
 - формула Нернста;
 - связь изменения стандартной энергии Гиббса ОВР в ГЭ с электродвижущей силой ГЭ.
3. Топливный элемент (ТЭ):
 - электрохимический генератор;
 - водородно-кислородный ТЭ;
 - анодный и катодный процессы;
 - ЭДС топливного элемента;
 - преимущества и недостатки ТЭ.
4. Аккумуляторы
 - свинцовый (кислотный) аккумулятор;
 - электродные процессы при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора;
 - железо-никелевый (щелочной) аккумулятор.

Научно-теоретический материал

Электрохимия – раздел химии, изучающий взаимосвязь химических и электрических процессов. Современная электрохимия развивается в нескольких направлениях:

– изучение процессов, связанных с превращением энергии, выделяемой при самопроизвольных химических процессах, в электрическую энергию (электрохимические системы – гальванические элементы);

– изучение химических превращений веществ под действием электрического тока (электролиз – выделение и очистка металлов, нанесение металлических покрытий);

– изучение коррозионных процессов и разработка эффективных методов защиты металлов от коррозии.

Возникновение электродного потенциала

Основные химические свойства металлов как восстановителей проявляются в способности их атомов отдавать свои валентные электроны, превращаясь в положительно заряженные ионы. Большинство химических реакций происходят в водных растворах электролитов. Восстановительная способность металлов в этих условиях определяется не только строением их атомов, но и рядом других факторов.

Если металлическую пластинку погрузить в воду или водный раствор соли данного металла, то частично положительные ионы металла, находящиеся на поверхности пластинки, под действием полярных молекул воды гидратируются, отрываются от поверхности и переходят в раствор в виде гидратированных катионов $Me^{n+} \cdot (H_2O)_m$. В результате на металлической поверхности появится некоторое избыточное количество электронов, зарядив ее отрицательно. Одновременно реализуется и обратный процесс – гидратированные ионы металла, находящиеся в растворе, отбирая у металлической пластинки электроны, образуют атомы металла, которые становятся частью кристаллической решетки. Этот процесс приводит к дефициту электронов на поверхности пластинки и возникновению на ней положительного заряда.

Таким образом, между процессами на металлической пластинке и в растворе устанавливается состояние равновесия:



где $Me^{n+} \cdot (H_2O)_m$ – гидратированный катион металла, окруженный m молекулами воды (в растворе);

n – валентность образовавшегося катиона;

$n\bar{e}$ – электроны (в кристалле металла).

В зависимости от того, какой из двух рассматриваемых процессов преобладает, поверхность металла приобретает тот или иной знак и величину электрического заряда относительно прилегающего слоя раствора. Это приводит к тому, что раствор вблизи поверх-

ности приобретает заряд, противоположный по знаку заряду металла, – образуется двойной электрический слой (ДЭС). При этом на границе между металлом и раствором устанавливается определенная разность потенциалов, называемая электродным потенциалом. Величина и знак этого заряда для разных металлов зависит от их способности к отдаче электронов (восстановительной активности), а также от способности катионов этих металлов гидратироваться.

Если металл является активным восстановителем (легко теряет электроны), то часть атомов оставляет свои электроны на поверхности металла и в виде гидратированных катионов переходит в раствор. В результате этого процесса металлическая поверхность заряжается отрицательно, а катионы металла притягиваются к ней, и поэтому приповерхностный слой раствора заряжается положительно.

Возникновение такого электродного потенциала показано на примере активного металла – марганцевой пластинки, опущенной в воду (рис. 36).

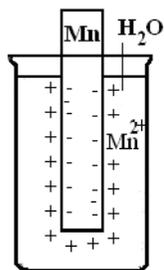


Рис. 36. Пример возникновения электродного потенциала для активного металла

Если сам металл является слабым восстановителем, то его катионы в растворе являются сильными окислителями. Некоторая часть этих катионов подходит к поверхности металлической пластинки и присоединяет имеющиеся на ней свободные электроны (восстанавливается). В результате пластинка металла заряжается положительно и притягивает к себе отрицательно заряженные анионы раствора, значит, приповерхностный слой раствора заряжается отрицательно.

Итак, активные металлы в растворах своих солей заряжаются отрицательно, малоактивные – положительно. Разность потенциалов на границе металл–раствор называется электродным потенциалом φ .

Методов прямого измерения абсолютной величины электродных потенциалов не существует, поэтому определяют обычно разность потенциалов между двумя электродами. Для того чтобы получить численное значение φ для различных металлических электродов и иметь возможность сравнивать их, один из электродов выбирают в качестве эталона и по отношению к его потенциалу измеряют φ всех металлов. Таким эталонным электродным потенциалом принимается потенциал газового водородного электрода (рис. 37).

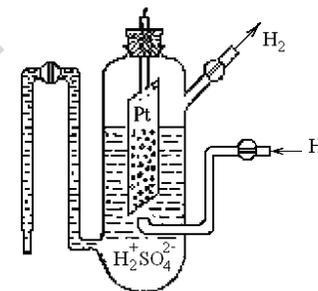
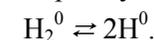
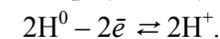


Рис. 37. Стандартный водородный электрод

Принцип действия стандартного водородного электрода сводится к следующему. В сосуд, заполненный H_2SO_4 с концентрацией $[H^+] = 1$ моль/л, опускают губчатую платиновую пластинку, имеющую высоко развитую поверхность, чем достигается увеличение контакта металла с водородом, постоянно пропускаемым через сосуд. Газообразный водород, насыщая губчатую платину, частично диссоциирует на атомы в результате каталитического процесса, и в поверхностном слое такого электрода устанавливается равновесие:



На границе электрод–раствор существует равновесие:



Величина стандартного потенциала водородного электрода $\varphi_{2H^+/2H}^0$ условно принимается за 0 В.

Величина стандартного электродного потенциала металла $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$ – это разность потенциалов между стандартным водородным электродом и пластинкой металла, погруженной в раствор соли данного металла с концентрацией, равной 1 моль/л, и температурой 298 К (стандартные условия).

Электрохимический ряд напряжений металлов и следствия из него

Электрохимический ряд напряжений – ряд металлов, последовательно расположенных в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов ϕ^0 .

Ряд стандартных электродных потенциалов характеризует химические свойства (восстановительные – атомов и окислительные – ионов) металлов (табл. 18). Он используется для описания общих свойств металлов и для определения последовательности разряда ионов при электролизе.

Таблица 18

Электрохимический ряд напряжений металлов

| Электрод | Электродная реакция | ϕ^0 , В |
|----------------------|-----------------------------------------|--------------|
| Li ⁺ /Li | Li ⁺ + e ⁻ = Li | -3,045 |
| K ⁺ /K | K ⁺ + e ⁻ = K | -2,925 |
| Cs ⁺ /Cs | Cs ⁺ + e ⁻ = Cs | -2,923 |
| Ca ²⁺ /Ca | Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca | -2,866 |
| Na ⁺ /Na | Na ⁺ + e ⁻ = Na | -2,714 |
| Mg ²⁺ /Mg | Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg | -2,363 |
| Al ³⁺ /Al | Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al | -1,662 |
| Mn ²⁺ /Mn | Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn | -1,179 |
| Zn ²⁺ /Zn | Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn | -0,763 |
| Cr ³⁺ /Cr | Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr | -0,744 |
| Fe ²⁺ /Fe | Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe | -0,440 |
| Cd ²⁺ /Cd | Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd | -0,403 |
| Co ²⁺ /Co | Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co | -0,277 |
| Ni ²⁺ /Ni | Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni | -0,250 |
| Sn ²⁺ /Sn | Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn | -0,136 |
| 2H ⁺ /2H | 2H ⁺ + 2e ⁻ = 2H | 0,000 |
| Cu ²⁺ /Cu | Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu | +0,337 |
| Ag ⁺ /Ag | Ag ⁺ + e ⁻ = Ag | +0,799 |
| Au ³⁺ /Au | Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au | +1,498 |

Из электрохимического ряда напряжений металлов вытекает несколько следствий:

1. Чем меньше значение ϕ^0 , тем металл легче окисляется (отдает электроны) и тем труднее он восстанавливается (присоединяет электроны) из растворов своих солей.

2. Металлы, имеющие потенциал отрицательнее потенциала водорода, способны вытеснить (восстанавливать) его из разбавленных растворов кислот.

3. Каждый металл способен вытеснить из растворов солей те металлы, которые в ряду напряжений металлов стоят правее.

4. Самопроизвольно могут протекать те реакции, в которых восстановитель имеет меньшее значение потенциала, чем окислитель.

Теория гальванических элементов

Гальванический элемент (ГЭ) – это химический источник тока однократного действия, в котором энергия окислительно-восстановительной реакции преобразуется в электрическую энергию.

ГЭ является невозобновляемым источником электрического тока, образующимся при погружении двух металлов в электролиты. Действие большинства ГЭ основано на реакциях вытеснения одних металлов из растворов их солей другими, более активными металлами. Примером может служить медно-цинковый гальванический элемент, состоящий из цинкового и медного электродов, погруженных в растворы сульфатов соответствующих металлов с концентрациями 1 моль/л (рис. 38).

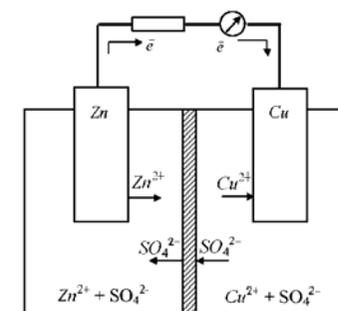


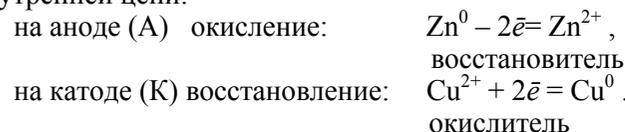
Рис. 38. Медно-цинковый гальванический элемент

Цинковая пластинка ($\phi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$ В) заряжается отрицательно, а медная ($\phi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34$ В) – положительно. Если сосуды с медным и цинковым электродами соединить электролитическим мостиком или ключом (пористой перегородкой или U-образной

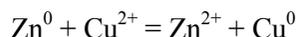
трубкой, заполненной раствором электролита, например, KCl, K₂SO₄), а сами электроды – металлическим проводником (проводником первого рода), то по нему пойдет электрический ток (направленный поток электронов) от цинка к меди. Это – внешняя цепь.

Основные химические процессы, приводящие к возникновению электрического тока, протекают во внутренней цепи, ограниченной растворами электролитов (проводниками второго рода). Цинковая пластинка во внутренней цепи является анодом – электродом, на котором происходит окисление. Медная пластинка является во внутренней цепи катодом – электродом, на котором происходит восстановление.

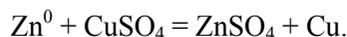
Рассмотрим электрохимические процессы, протекающие во внутренней цепи:



Данный процесс является окислительно-восстановительной реакцией, поэтому, применив метод электронного баланса и определив основные коэффициенты, можно сложить уравнения анодного и катодного процессов и получить суммарное уравнение в ионно-молекулярном виде:



или в молекулярном виде:



Уменьшение отрицательного заряда на цинковой пластинке по мере перехода электронов по внешней цепи от Zn к Cu вызывает дальнейшее растворение Zn, а частичная нейтрализация положительного заряда на медной пластинке – к дальнейшему осаждению меди на этой пластинке. Через некоторое время может наступить состояние концентрационной поляризации (в одном сосуде имеется избыток положительных ионов цинка Zn²⁺, а в другом – отрицательных сульфат-ионов SO₄²⁻), приводящее сначала к уменьшению ЭДС элемента, а затем и к полному прекращению анодного и катодного процессов. Сульфат-ионы SO₄²⁻ проникают через электролитический мостик в цинковый полуэлемент и связывают избыток ионов цинка. Процессы внутренней цепи возобновляются.

Более активный металл (с меньшим значением электродного потенциала) во внутренней цепи всегда является анодом.

Существует условная запись гальванической цепи (электрохимическая схема ГЭ), в которой обозначаются электроды и электролит, а также катод и анод внешней цепи. Для рассмотренного медно-цинкового ГЭ она имеет следующий вид:



Стандартная электродвижущая сила ЭДС ($\Delta\phi^0$) любого гальванического элемента рассчитывается как разность стандартных электродных потенциалов катода и анода в разомкнутом ГЭ, когда они погружены в одномолярные растворы их солей:

$$\Delta\phi^0 = \phi^0_{\text{катода}} - \phi^0_{\text{анода}}.$$

Величина ЭДС всегда положительна. Так, ЭДС медно-цинкового элемента, в котором эти металлы погружены в одномолярные (1 М) растворы их солей, равна разности между стандартными потенциалами меди и цинка, то есть

$$\Delta\phi^0 = \phi^0_{Cu^{2+}/Cu} - \phi^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

Уравнение Нернста

Если электроды погружены в растворы солей концентрациями, отличными от стандартной (1 моль/л или 1 М), то такие гальванические элементы называются концентрационными.

В этом случае, величина электродного потенциала (ϕ) рассчитывается по формуле Нернста:

$$\phi = \phi^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}],$$

где ϕ – потенциал металла при данной концентрации ионов, В;

ϕ^0 – стандартный электродный потенциал металла, В;

n – заряд иона металла;

$[Me^{n+}]$ – активная концентрация гидратированных ионов металла в растворе, моль/л.

Связь ЭДС ГЭ с изменением стандартной энергии Гиббса ОВР

Существует зависимость между ЭДС ГЭ ($\Delta\phi^0$) и изменением свободной энергии Гиббса (ΔG^0 , кДж):

$$\Delta G^0 = -n \Delta\phi^0 F,$$

где n – число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе (наименьшее общее кратное – НОК);

$\Delta\phi^0$ – ЭДС ГЭ, В;

F – постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль.

Величина ΔG^0 указывает на направление окислительно-восстановительной реакции в ГЭ. Она может протекать самопроизвольно в выбранном направлении, если $\Delta G^0 < 0$.

Топливные элементы

Топливный элемент – химический источник тока, в котором химическая энергия топлива, подаваемого по мере его расхода, непосредственно преобразуется в электрическую энергию постоянного тока.

В отличие от гальванического элемента (ГЭ) топливный элемент (ТЭ) не может работать без вспомогательных устройств. Система, состоящая из топливного элемента, устройств для подвода топлива и окислителя, вывода из элементов продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры и других вспомогательных устройств (например, устройства для обработки топлива и окислителя), называется электрохимическим генератором (ЭХГ).

Рассмотрим принцип работы водородно-кислородного ТЭ который состоит из анода, катода и ионного проводника (КОН) (рис. 39).

К аноду подводят топливо (восстановитель), в данном случае – водород, к катоду – окислитель, обычно, чистый кислород или кислород воздуха. Между электродами находится раствор щелочи КОН. Ионными проводниками в ТЭ могут служить водные растворы кислот, щелочей или солей.

Электрохимическая схема водородно-кислородного ТЭ:



где Me – электрод – проводник I рода (электронная проводимость), играющий роль катализатора электродного процесса и токоотвода.

В качестве катализаторов-электродов в ТЭ используют металлы платиновой группы, серебро, специально обработанные никель и кобальт.

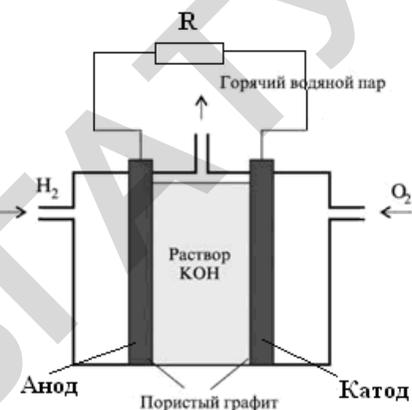


Рис. 39. Принципиальная схема водородно-кислородного топливного элемента

Процессы, протекающие на электродах:



Суммарная токообразующая реакция:



Во внешней цепи происходит движение электронов от анода к катоду, а в растворе – движение ионов OH^- от катода к аноду.

Воду удаляют из топливного элемента. После очистки ее можно использовать в качестве питьевой воды, как это делается, например, в космических кораблях.

ЭДС водородно-кислородного ТЭ можно рассчитать по формуле

$$\Delta\phi^0 = -\Delta_r G^0 / (nF);$$

$$\Delta\phi^0 = -(-474 \text{ кДж}) / (4 \cdot 96,5 \text{ кДж/В}) = 1,23 \text{ В}.$$

Преимущества топливных элементов:

1. Высокий КПД, равный 60–80 %.
2. Низкие температуры работы («холодное» горение).
3. Отсутствие вредных отходов.
4. Бесшумность работы.
5. Длительность действия.

Недостатки топливных элементов:

1. Дорогие электроды.

2. Большие давление и объем на единицу мощности.

Топливные элементы применяются в космической промышленности.

Аккумуляторы

Химические источники тока (ХИТ), предназначенные для многократного их использования за счет регенерации активных компонентов электродов в процессе зарядки, называются аккумуляторами.

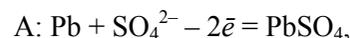
В аккумуляторах электрическая энергия превращается в химическую (зарядка), а химическая – снова в электрическую (разрядка). При зарядке аккумулятор работает как электролизер, а при разрядке – как гальванический элемент. Широко распространены свинцовые и железо-никелевые аккумуляторы.

Свинцовый аккумулятор. Готовый к употреблению свинцовый аккумулятор состоит из решетчатых свинцовых пластин, одни из которых заполнены диоксидом свинца, а другие – металлическим губчатым свинцом. Пластины погружены в 35–40%-й раствор серной кислоты, плотность которого 1,27–1,29 г/см³. При этой концентрации удельная электрическая проводимость раствора серной кислоты максимальна.

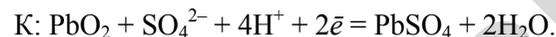
Электрохимическая схема заряженного аккумулятора:



При работе аккумулятора (при его разрядке) в нем протекает окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой на аноде металлический свинец окисляется:



а на катоде диоксид свинца восстанавливается:



Электроны, отдаваемые атомами металлического свинца при окислении, перемещаются по внешней цепи к другому электроду и принимаются ионами свинца (Pb^{+4}) в молекуле диоксида свинца PbO_2 при восстановлении.

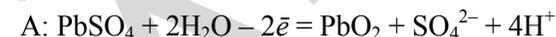
Суммарное уравнение реакции разрядки, протекающее в свинцовом аккумуляторе:



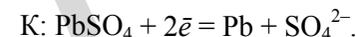
Напряжение заряженного свинцового аккумулятора равно 2 В.

Когда напряжение на зажимах аккумулятора падает меньше значения, допускаемого условиями эксплуатации, аккумулятор вновь заряжают, подключив к внешнему источнику постоянного тока.

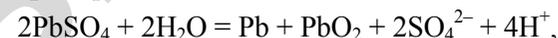
Процесс зарядки сводится к окислению на аноде:



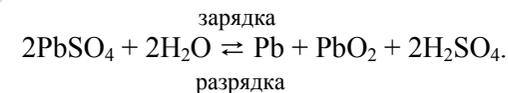
и восстановлению на катоде:



Суммируя электродные процессы, получим уравнение реакции, протекающей при зарядке:



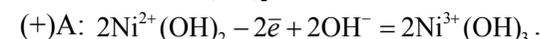
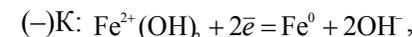
или в молекулярном виде суммарное уравнение зарядки и разрядки:



КПД свинцового аккумулятора (отношение энергии, полученной при разрядке, к энергии, подведенной при зарядке) составляет около 80 %.

Железо-никелевый аккумулятор (щелочной). В качестве активной массы анода в железо-никелевом аккумуляторе используется губчатое железо, катода – гидроксид никеля (III). Электролитом служит 23–30%-й раствор КОН.

При зарядке аккумулятора (электролиз) процессы на катоде и аноде имеют вид:



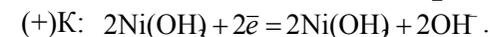
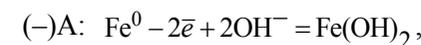
Суммарная реакция зарядки:



Схема железо-никелевого аккумулятора:

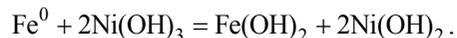


Разрядка аккумулятора сопровождается выработкой электроэнергии и протеканием следующих химических процессов:

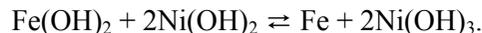


Как видно из уравнения реакций, освобождающиеся два гидроксид-иона OH^- при восстановлении гидроксида никеля (II) расходятся на образование гидроксида железа (II).

Суммарная реакция разрядки:



Процессы зарядки и разрядки могут быть выражены одним уравнением:



Напряжение железо-никелевого аккумулятора равно 1,4 В.

Вопросы для самоконтроля:

1. Почему одни металлы имеют отрицательное значение стандартного электродного потенциала, а другие – положительное?
2. Какие свойства атома металла и его катиона характеризует электродный потенциал?
3. Для чего используют водородный электрод и как он устроен?
4. Как изменяется восстановительная способность атомов металлов и окислительная способность их катионов в ряду напряжений?
5. Какой электрод во внутренней цепи ГЭ является анодом, а какой – катодом?
6. Какие процессы происходят на электродах в ГЭ?
7. Какая зависимость величины потенциала металла от концентрации его катионов в растворе?
8. По какой величине можно судить о возможности протекания токообразующей реакции в ГЭ?
9. В чем отличие аккумулятора и гальванического элемента?
10. На чем основано действие свинцового аккумулятора?
11. В чем отличие гальванического и топливного элементов?

Тема 2.6. Коррозия металлов и сплавов

План:

1. Термодинамическая неустойчивость металлов.
2. Сущность и проблемы коррозии:
 - потери от коррозии;
 - скорость коррозии;
 - виды коррозии.

3. Типы коррозии:

- химическая,
- электрохимическая,
- биологическая.

4. Коррозионный гальванический элемент:

- электрохимическая схема;
- анодное окисление;
- катодное восстановление (водородная и кислородная деполяризации).

5. Методы защиты металлов от коррозии:

- изоляционные покрытия (неметаллические, металлические, химические);
- электрохимические методы (катодная и протекторная защиты, электродренаж);
- ингибиторы коррозии (адсорбционные, пассивационные);
- легирование металлов;
- рациональное конструирование;
- методы борьбы с биокоррозией.

Научно-теоретический материал

Большинство металлов в природе встречаются в виде руд металлов, то есть в ионном состоянии – оксиды, сульфиды, карбонаты и т. д. Ионное состояние более выгодное – оно характеризуется меньшей внутренней энергией. Очевидно, чтобы получить чистый металл из руд, необходима дополнительная энергия. И наоборот, чистый металл, обладая большей внутренней энергией, в контакте со средой стремится перейти в состояние с меньшей энергией, то есть этот процесс является самопроизвольным ($\Delta G < 0$).

Коррозия металлов и сплавов – самопроизвольное разрушение металлов и их сплавов под действием окружающей среды (коррозионной среды).

Коррозия вызывается ОВР металла с веществами окружающей среды, протекающей на границе «металл–среда», в результате которой металл окисляется (разрушается). Причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в различных средах. Все коррозионные процессы протекают самопроизвольно с уменьшением свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) системы. Химическая энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве.

Скорость коррозии

Скорость коррозии выражают несколькими способами. Наиболее часто пользуются массовым (весовым) и глубинным показателями коррозии. *Массовый показатель коррозии* (K_m) – уменьшение массы металла (Δm_{Me} , г или кг) за единицу времени (τ , с или ч), отнесенная к единице площади (S , m^2) испытуемого образца:

$$K_m = \frac{\Delta m_{Me}}{S \tau}.$$

Глубинный показатель коррозии (Π) выражает уменьшение толщины металла в единицу времени и связан с массовым показателем соотношением

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8,76}{\rho_{Me}},$$

где ρ_{Me} – плотность металла, $г/см^3$.

Скорость электрохимической коррозии можно также выразить величиной тока, приходящегося на единицу площади металла (токовый показатель).

Виды коррозии

Поскольку коррозионные процессы отличаются широким разнообразием условий, в которых они протекают, то они имеют условную классификацию.

Принято следующим образом классифицировать основные виды коррозии.

1. По характеру разрушения поверхности металла различают сплошную (по всей поверхности металла) и местную (по отдельным ее участкам) коррозию (рис. 40).

Сплошная, или общая, коррозия подразделяется на равномерную (рис. 40, *a*), характеризующуюся одинаковой глубиной коррозии по всей поверхности; неравномерную и избирательную (рис. 40, *ж*), связанную с разрушением одного из компонентов сплава. Наиболее опасной является неравномерная коррозия, так как она вызывает большие изменения механических свойств металлов.

Относительно большое разнообразие конкретных проявлений местной коррозии можно свести к нескольким типичным случаям:

коррозия пятнами (рис. 40, *б*), язвенная; точечная (рис. 40, *в*); питтинг (рис. 40, *з*); межкристаллитная (рис. 40, *д*); подповерхностная; сквозная. Когда скорость коррозии различна на отдельных участках, могут возникнуть пятна, язвы. Если язвы имеют малое сечение, но сравнительно большую глубину, говорят о точечной коррозии (от англ. *pitted* – рябой, в оспинах). Иногда язва может распространяться вглубь и вширь под поверхностью металла. Такой вид коррозии называется подповерхностным. Он вызывает вспучивание металла и его расслоение. При межкристаллитной коррозии происходит разрушение межзеренных пограничных участков. Сквозная коррозия чаще всего наблюдается при разрушении листового металла. При одновременном воздействии химических реагентов и высоких механических напряжений наблюдается коррозионное растрескивание металла (рис. 40, *e*).

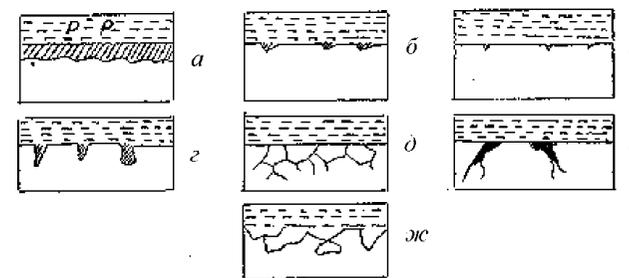


Рис. 40. Основные виды коррозии:

a – равномерная; *б* – пятнами; *в* – точечная; *з* – питтинг;
д – межкристаллитная; *e* – растрескивание; *ж* – избирательная

2. По условиям протекания процесса и виду коррозионной среды коррозия делится на газовую, атмосферную, жидкостную, почвенную (в почве, грунте), биокоррозию (под действием продуктов жизнедеятельности биоорганизмов, бактерий), морскую (под действием морской воды).

3. По механизму протекания коррозионного процесса, зависящего от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с компонентами окружающей среды – сухими газами-окислителями или жидкостями-неэлектролитами. Химическая коррозия в газах и парах без конденсации

влаги на поверхности металла протекает обычно при высоких температурах. Такой коррозии подвергаются арматура печей, детали двигателей внутреннего сгорания, лопатки газовых турбин и т. п.

Например, сталь при температурах выше 200 °С начинает интенсивно корродировать в присутствии многих газов: хлора, оксидов углерода, азота, серы. Медь активно взаимодействует с оксидами углерода и серы, содержащимися в атмосфере. Из цветных металлов устойчив к химической коррозии в воздушных средах никель, а его сплавы с хромом устойчивы к коррозии даже при температурах, превышающих 1000 °С.

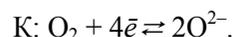
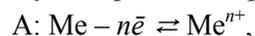
Химическая коррозия протекает также и в растворах неэлектролитов – агрессивных органических жидкостях (сернистая нефть и т. п.).

Процесс химической коррозии протекает следующим образом: после разрыва металлической связи атомы металла соединяются химической связью с атомами окислителей, отнимающих валентные электроны.

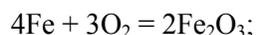
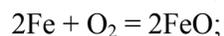
В итоге при химической коррозии:

- процесс окисления металла и восстановления окислительного компонента среды протекает одновременно в одном акте;
- продукты взаимодействия пространственно не разделены;
- в системе не возникает электрический ток.

Механизм газовой кислородной коррозии связан с протеканием на поверхности металлов двух сопряженных реакций:



В случае железа продуктом химической коррозии является окалина – смесь оксидов, образующихся под прямым действием кислорода при накаливании металла на воздухе:



Железная окалина представляет собой смесь оксидов Fe₃O₄, FeO и Fe₂O₃ переменного состава. Помимо указанного процесса, при кислородной коррозии стали происходит ее обезуглероживание. Углерод в стали находится в виде цементита Fe₃C, возникновение которого в процессе термообработки обеспечивает ее высокую прочность. Под действием кислорода цементит окисляется, и сталь теряет в поверхностных слоях свои прочностные свойства.

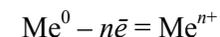
Электрохимическая коррозия характерна для сред, имеющих ионную проводимость (водные растворы солей, кислот, щелочей; морская вода; влажная почва; атмосфера любого влажного газа). При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя. Поскольку ионы и молекулы, связывающие электроны в катодном процессе, называют деполаризаторами, то часто говорят о водородной деполаризации в кислой и кислородной деполаризации в нейтральной и слабощелочной средах.

Электрохимическая коррозия протекает по двум различным механизмам и подразделяется, соответственно, на два типа:

- гальванокоррозию (по типу самопроизвольно возникающего коррозионного гальванического элемента);
- электрокоррозию – под влиянием электрического тока от внешнего источника (например, блуждающих токов).

Важнейшими окислителями, вызывающими электрохимическую коррозию, являются кислород и ионы водорода.

Механизм электрохимической коррозии связан с возникновением и работой на поверхности металла в токопроводящей среде микрогальванических коррозионных элементов. Коррозия осуществляется в результате анодного окисления металла



и катодного восстановления окислителя в зависимости от среды:

- | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><i>с водородной деполаризацией</i></p> <p>1) в кислой – без доступа кислорода: $2H^+ + 2\bar{e} = H_2\uparrow;$</p> <p>2) в нейтральной – без доступа кислорода: $2H_2O + 2\bar{e} = H_2\uparrow + 2OH^-;$</p> | <p><i>с кислородной деполаризацией</i></p> <p>3) в нейтральной или щелочной – в присутствии кислорода: $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-;$</p> <p>4) в кислой – в присутствии кислорода: $O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O.$</p> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Коррозия с участием кислорода называется *кислородной деполаризацией*. Коррозия с участием только ионов водорода называется *водородной деполаризацией*.

Процессы окисления и восстановления не разделены в пространстве.

Основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов в гальваническом элементе является отсутствие внешней

цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла.

Кроме природы металла, окислителя и концентрации последнего, на скорость коррозии влияет природа и количество различных примесей, содержащихся как в самом металле, так и в коррозионной среде – атмосфере, почве или растворе.

Контактная коррозия. Рассмотрим коррозию цинка в контакте с железом (контактная коррозия) в растворе соляной кислоты. Поскольку стандартный электродный потенциал цинка ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$) меньше, чем у железа ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), то поверхность цинка является анодным участком, а железа – катодным.

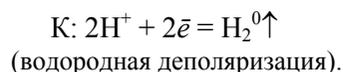
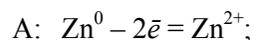
Запишем электрохимическую схему образовавшегося коррозионного гальванического элемента



в ионной форме:



и электродные процессы:



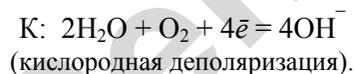
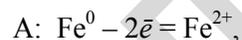
Продуктом коррозии металла в кислой среде будет соль. В нашем примере – хлорид цинка ZnCl_2 .

Коррозия технического металла. Техническое железо содержит примеси углерода и цементита (Fe_3C), имеющих большее значение электродного потенциала, чем железо. Коррозия технического железа в нейтральной среде (H_2O , O_2) происходит следующим образом.

Электрохимическая схема будет иметь вид:



Электродные процессы:



Общий процесс первичной коррозии:



При коррозии протекают вторичные процессы, приводящие к образованию продуктов коррозии:



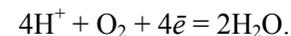
Соединение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ теряет молекулу воды и превращается в ржавчину (продукт коррозии) – оксидгидроксид железа (III) – FeOОН :



Большое значение имеет состояние поверхности металла: скорость атмосферной коррозии резко возрастает при наличии на поверхности шероховатостей, пор, зазоров, микрощелей и других подобных мест, облегчающих конденсацию влаги.

Коррозия при неравномерной аэрации. Наблюдается в тех случаях, когда деталь или конструкция находится в растворе, но доступ растворенного кислорода к различным ее частям неодинаков. При этом те части металла, доступ кислорода к которым минимален, корродируют значительно сильнее тех частей, доступ кислорода к которым больше.

Такое неравномерное распределение коррозии объясняется следующим образом. При большом доступе кислорода интенсивно расходуются катионы водорода, и раствор несколько подщелачивается:



Металлы, и в частности железо, при подщелачивании раствора легче переходят в пассивное состояние. Пассивностью металла называется состояние его повышенной коррозионной устойчивости, вызванное торможением анодного процесса.

Пассивность в основном вызывается образованием на поверхности металла оксидных или иных защитных слоев, например, на хrome, титане, алюминии, тантале: Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 .

Электрокоррозия под действием блуждающих токов. Разноvidностью электрохимической коррозии, приводящей к разрушению подземных сооружений, является электрическая коррозия (электрокоррозия), возникающая под действием блуждающих токов (токи, ответвляющиеся от своего основного пути). Источниками таких токов служат установки, работающие на постоянном токе: заземления постоянного тока, электросварочные аппараты, трам-

важные линии и линии метро, электрифицированные железные дороги, электролизные ванны и пр. В контакте с проводящей средой (почвой) возможна утечка тока в землю с анодного участка сооружения и возвращение его на катодном участке. Анодные участки, имеющие меньшее значение электродного потенциала, разрушаются (корродируют). Блуждающий ток достигает порой 300 А.

Биокоррозия металла. Подобная коррозия происходит за счет микроорганизмов:

а) продуцирующих в результате своей жизнедеятельности агрессивные продукты, например, кислоты (молочная, уксусная, серная), которые разрушают защитные пленки на поверхности металла, и он корродирует;

б) потребляющих в процессе жизнедеятельности вещества, являющиеся продуктами коррозии, тем самым постоянно обнажая поверхность металла и делая ее доступной для новой порции окислителя.

Экономические вопросы, связанные с коррозией металлов. Знание механизма процессов коррозии и методов защиты от нее позволит разрешить две важнейшие проблемы:

- 1) экономии металла,
- 2) охраны окружающей среды.

Первая проблема актуальна с экономической точки зрения, поскольку общая масса металлических материалов, используемых в виде различных изделий в мировом хозяйстве, очень велика.

Несмотря на то, что скорость коррозии мала, ежегодно из-за нее безвозвратно теряется огромное количество металла. По ориентировочным подсчетам, безвозвратные потери металла от коррозии составляют 10–15 % мировой продукции стали.

Но еще больший вред наносит коррозия, приводящая к порче изделий. Затраты на ремонт или замену деталей судов, автомобилей, аппаратуры химических производств, приборов во много раз превышают стоимость металла, из которого они изготовлены (прямые потери).

Существенными бывают и косвенные потери, вызванные коррозией. К ним можно отнести, например, утечку нефти или газа из подвергшихся коррозии трубопроводов, порчу продуктов питания, потерю здоровья, а иногда – и жизни людей.

Вторая проблема – охрана окружающей среды – обусловлена тем, что интенсивность коррозии в значительной степени зависит от наличия в атмосфере тех же газов, которые вредны для человека, животных и растений.

Снижение выброса вредных продуктов в атмосферу не только уменьшает коррозию, но и ведет к сохранению животного и растительного мира, укреплению здоровья людей.

Способы защиты от коррозии. Коррозию металлов можно затормозить изменением потенциала металлического электрода, пассивацией металла (переводом металлического электрода в состояние, характеризующееся более положительным электродным потенциалом), снижением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителя, изменением состава металла и прочими действиями.

Выбор способа защиты металла от коррозии определяется его эффективностью, а также экономической целесообразностью. Различают следующие способы защиты от коррозии: нанесение изоляционных (защитных) покрытий, электрохимическая защита, изменение свойств коррозионной среды, изменение коррозионных свойств металла, рациональное конструирование.

Изоляционные покрытия

Изоляционные или защитные покрытия – слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии. Если наряду с защитой от коррозии покрытие служит также для декоративных целей, его называют защитно-декоративным. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл.

Защитные покрытия делятся:

- на неметаллические,
- металлические,
- химические.

Неметаллические покрытия могут быть как неорганическими, так и органическими. В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора. К органическим покрытиям относятся лакокрасочные, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

Эмалированию подвергаются черные и цветные металлы, которые используют при производстве аппаратуры в фармацевтической, химической, пищевой отраслях промышленности, при производстве изделий домашнего обихода. Эмалирование также применяется для защиты от газовой коррозии. Неорганические эмали по своему

составу являются силикатами – соединениями кремния. К основным недостаткам таких покрытий относятся хрупкость и растрескивание при тепловых и механических ударах.

Лакокрасочные покрытия наиболее распространены и поэтому незаменимы. Лакокрасочные покрытия делятся на две большие группы: краски (эмали) и лаки. Краски (эмали) представляют собой смесь нерастворимых частиц пигмента (красителя), взвешенных в однородном органическом связующем. Лаки обычно состоят из смеси смолы или высыхающего масла с летучим растворителем. В процессе сушки происходит полимеризация смолы или масла и испарение растворителя. Пигменты обычно представляют собой оксиды металлов, например, ZnO, TiO₂, Cr₂O₃, Fe₂O₃ или такие соединения, как ZnCrO₄, PbSO₄, BaSO₄. Связующими могут быть растительные масла (льняное, древесное, ореховое, конопляное, подсолнечное, соевое и пр.). Если требуется стойкость к кислотам, щелочам или к воздействию высоких температур и, особенно, для работы в условиях постоянного контакта с водой, в качестве связующих или их компонентов используют синтетические смолы.

Металлические покрытия по характеру поведения при коррозии можно разделить на анодные и катодные.

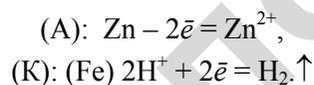
При анодном покрытии металл, наносимый на защищаемую металлическую поверхность, должен быть более активным и иметь меньшее значение электродного потенциала, чем защищаемый.

В качестве примера рассмотрим процесс коррозии при нарушении поверхности оцинкованного железа (анодное покрытие) в кислой среде без доступа кислорода ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$).

Поскольку $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 < \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$, то электрохимическая схема коррозионного гальванического элемента запишется следующим образом:



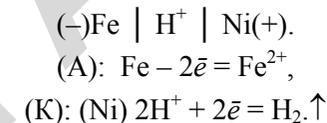
Анодным участком цепи является цинк (он будет корродировать), а на катодном участке, которым является поверхность железа, будет происходить водородная деполяризация:



Такой характер покрытия называется анодным.

При катодном покрытии (например, никелированное железо) коррозии будет подвергаться железо, так как $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 < \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0$ ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$).

Электрохимическая схема коррозионного гальванического элемента в условиях водородной деполяризации следующая:



Для получения металлических защитных покрытий применяются различные способы: электрохимический (гальванические покрытия), погружение в расплавленный металл, металлизация, термодиффузионный и химический. Из расплава получают покрытие цинка (горячее цинкование) и олова (горячее лужение).

Металлизация – способ получения металлических защитных покрытий на различных сооружениях (мосты, детали судов, большие баки и т. п.); при этом способе расплавленный металл с помощью струи сжатого воздуха наносится на защищаемую поверхность. Этим способом можно получать слои почти любой толщины и с хорошим сцеплением с основным металлом. К преимуществам этого способа относится возможность нанесения покрытия на собранные конструкции. Иногда для повышения коррозионной стойкости поры покрытия заполняют термопластичными смолами.

При термодиффузионном способе нанесения покрытия изделие помещают в смесь, содержащую порошок металла покрытия. При повышенной температуре происходит диффузия наносимого металла в основной металл.

Иногда покрытия наносят при реакциях в газовой фазе. Например, при пропускании газообразного CrCl₂ над поверхностью стали при 1000 °С образуется поверхностный сплав Cr–Fe, содержащий 30 % Cr. Подобные поверхностные сплавы железа с кремнием, содержащие до 19 % Si, могут быть получены при взаимодействии железа с SiCl₄ при 800–900 °С.

Термодиффузионный способ широко применяется для получения жаростойких покрытий алюминием (алитирование), кремнием (силицирование), хромом (хромирование), титаном (титанирование), цинком. Жаростойкие покрытия позволяют сочетать высокую жаропрочность основного металла с высокой жаростойкостью поверхностного слоя.

Химические покрытия. Покрытия, создаваемые химической обработкой металла, представляют собой защитные оксидные или солевые пленки. Образование на поверхности металлических изделий защитных оксидных пленок в технике называют *оксидированием*. Электрохимическое оксидирование алюминия называется анодированием. Оксидные покрытия на стали можно получить при высокотемпературном окислении на воздухе или погружением в горячие концентрированные растворы щелочей, содержащих персульфаты, нитраты или хлораты металлов. Примером химического оксидирования служит процесс получения на стальной поверхности оксидных пленок (Fe_xO_y), называемый воронением. Оно достигается кипячением обезжиренных и очищенных изделий в растворе, содержащем гидроксид, нитрат и нитрит натрия, в результате чего изделие приобретает красивый черный цвет с синеватым оттенком (цвет вороньего крыла).

Создание на стальной поверхности защитных пленок, состоящих из фосфатов, называется *фосфатированием*. Фосфатные покрытия на стали получают из растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов марганца или цинка (например, $ZnHPO_4 + H_3PO_4$). Получающийся пористый кристаллический фосфат металла ($MeHPO_4$ и $Me_3(PO_4)_2$) образует поверхностную пленку, хорошо сцепленную с поверхностью стали. Защитные свойства фосфатной пленки, полученной на металле, значительно повышаются после ее покрытия (или пропитки) краской, лаком, маслом или воском.

В некоторых случаях поверхность изделия или детали должна обладать механическими свойствами, отличными от свойств в ее массе.

Например, автомобильная ось должна иметь твердую поверхность, хорошо сопротивляющуюся стиранию, и в то же время не быть хрупкой во избежание поломок при толчках. В таких случаях применяется химико-термическая обработка стали. При химико-термической обработке поверхность изделия насыщается углеродом, азотом или некоторыми другими элементами, что достигается диффузией элемента из внешней среды при повышенных температурах.

Цементация (или насыщение углеродом) осуществляется нагреванием изделия в атмосфере CO , CH_4 или в массе активированного угля. При этом поверхностный слой стали глубиной 0,5–2,0 мм приобретает большую твердость и прочность, тогда как основная масса стали остается вязкой и упругой.

Азотирование – обработка поверхности металлических изделий аммиаком при высокой температуре (до $700\text{ }^\circ\text{C}$) в специальных герметических печах, что сопровождается диссоциацией аммиака на азот и водород и образованием нитридов (например, Fe_3N_2). Азотированная сталь обладает большей твердостью, чем цементированная.

Цианирование – термическая обработка деталей машин в присутствии комплексных соединений – калия ферро- и феррицианидов соответственно: $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$.

Электрохимические методы защиты от коррозии. К электрохимическим методам защиты относятся катодная и протекторная защита. При катодной защите защищаемая конструкция или деталь присоединяется к отрицательному полюсу (катоду) источника постоянного тока и становится катодом (рис. 41). В качестве анода используются ненужные куски стали.

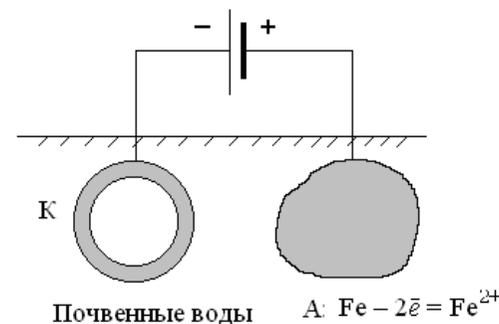


Рис. 41. Катодная защита металла

При надлежащей силе тока в цепи на защищаемом изделии происходит восстановление окислителя, а в процессе окисления участвует вещество анода. Данный метод применяется для защиты от коррозии подземных и морских трубопроводов, кабелей, шлюзовых ворот, подводных лодок, водных резервуаров, буровых платформ и оборудования химических заводов.

Протекторная защита осуществляется присоединением к защищаемому металлу большого листа, изготовленного из другого, более активного металла – протектора. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно применяют цинк или сплавы на основе магния (рис. 42).

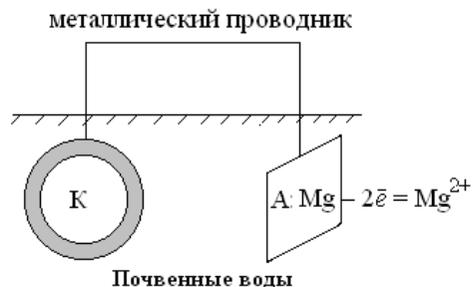


Рис. 42. Протекторная защита металла

Согласно взаимному положению этих металлов в ряду напряжений железо имеет большее значение электродного потенциала, чем магний. В результате этого магний окисляется, а на железной поверхности идет процесс восстановления того окислителя, который присутствует в окружающей среде. По мере разрушения протекторы заменяют новыми. Этот вид защиты широко применяется для защиты подводных частей морских судов.

Катодная защита имеет преимущество перед протекторной (радиус ее действия составляет 2000 м, а у второй – 50 м).

Электродренаж. Борьба с коррозией под действием блуждающих токов заключается, прежде всего, в их уменьшении. Для электрифицированных железных дорог, у которых рельсы служат обратными проводниками, это достигается поддержанием в хорошем состоянии электрических контактов между рельсами и увеличением сопротивления между рельсами и почвой.

Для защиты подземных металлических сооружений от разрушения блуждающими токами используют электродренаж, являющийся разновидностью электрохимической защиты. *Электродренаж осуществляется соединением проводниками подземных сооружений с источниками блуждающих токов* (рельсами и пр.). Ток проходит по соединяющему их металлическому проводнику, разность потенциалов устраняется, и опасность коррозии ликвидируется. В случае невозможности защиты с помощью дренажа закапывают параллельно рельсам специальный анод из чугуна и с помощью медного проводника присоединяют его к источнику блуждающих токов. Блуждающие токи вызывают коррозию только этого специального анода, замена которого не вызывает затруднений.

Защита металлов от коррозии путем изменения свойств коррозионной среды. Метод осуществляется: 1) удалением растворенного кислорода (деаэрация) из раствора, в котором эксплуатируется защищаемая деталь (кипячение, барботаж инертного газа); 2) добавлением к раствору веществ, замедляющих коррозию, – ингибиторов.

Ингибиторы применяют в химических аппаратах, системах охлаждения, парогенераторах, при транспортировке газа и нефти, для защиты от коррозии горюче-смазочными веществами, а также в органических средах, морской воде.

По механизму действия на процесс электрохимической коррозии ингибиторы можно разделить на адсорбционные и пассивационные. По составу различают ингибиторы органические и неорганические. По условиям, в которых они применяются, их можно разделить на ингибиторы для растворов и летучие ингибиторы, дающие защитный эффект в условиях атмосферной коррозии.

Так как эффективность действия ингибитора сильно зависит от pH среды, то их можно разделить на кислотные, щелочные и нейтральные. Например, для удаления ржавчины и накипи в котлах, а также в процессах травления металлов, когда требуется удалить с изделия окалину или ржавчину с минимальными потерями самого металла, применяются ингибированные растворы кислот.

Механизм действия ингибиторов заключается в адсорбции его на корродирующей поверхности и последующем торможении катодных или анодных процессов. Защитное действие ингибиторов обусловлено тем, что их молекулы или ионы адсорбируются на поверхности металла и каталитически снижают скорость коррозии, а некоторые из них (например, хроматы и диоксиды) переводят металл в пассивное состояние (повышают значение электродного потенциала металла).

Адсорбционные ингибиторы уменьшают скорость коррозии за счет снижения интенсивности процесса или сокращения площади участков, лимитирующих процесс. К таким ингибиторам относятся органические вещества, содержащие N, P, S, O, Si, например, диэтиламин $(CH_3CH_2)_2NH$, уротропин $N_4(CH_2)_6$ и его производные.

Широко применяются летучие парофазные ингибиторы. Их используют для защиты машин, аппаратов, деталей, электрических контактов и других металлических поверхностей во время их эксплуатации в воздушной атмосфере, при перевозке и хранении. Летучие ингибиторы вводятся в контейнеры, в упаковочные материалы или помещаются в непосредственной близости от рабочего агрегата. Вследствие достаточно высокого давления паров летучие

ингибиторы достигают границы раздела металл–воздух и растворяются в пленке влаги, покрывающей металл. Далее они адсорбируются на поверхности металла. В качестве летучих ингибиторов используются обычно амины с небольшой молекулярной массой, в которые вводятся группы NO_3^- или CO_3^{2-} , например, бензатриазол, карбонат этаноламина, некоторые органические нитраты.

Пассивационные ингибиторы вызывают образование на поверхности металла защитных пленок и пассивацию металла. К ним относятся неорганические окислители, например, NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 и вещества, образующие с ионами корродирующего металла малорастворимые соединения (полифосфаты, силикаты и карбонаты натрия, соединения кальция, магния и пр.). Некоторые органические соединения, например, бензоат натрия, облегчают адсорбцию кислорода и этим вызывают пассивацию металла.

Изменение коррозионных свойств металла. Изменение коррозионных свойств металла достигается его легированием, очисткой от примесей, дополнительной механической обработкой (шлифование).

Легирование металлов – это эффективный (хотя и дорогой) метод повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, переводящие металл в пассивное состояние. В качестве легирующих добавок применяют хром, никель, вольфрам, титан, медь и пр. Наиболее широкое применение из химически стойких сплавов имеют нержавеющие стали, в состав которых входит до 18 % хрома и до 10 % никеля. Введение некоторых добавок к сталям (титана, меди, хрома и никеля) приводит к тому, что при коррозии образуются плотные продукты реакции, предохраняющие сплав от дальнейшей коррозии.

Рациональное конструирование. Рациональное конструирование должно исключать наличие или сокращать число и размеры особо опасных, с точки зрения возникновения коррозии, участков в изделиях или конструкциях (сварных швов, узких щелей, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов), а также предусматривать специальную защиту металла этих участков от коррозии.

Средства борьбы с биологической коррозией. Средства борьбы с биологической коррозией заключаются в создании условий, ограничивающих жизнедеятельность микроорганизмов, вызывающих коррозию металлических поверхностей. К ним относятся:

– уменьшение воздействия агрессивной среды (уменьшение влажности, понижение температуры, проветривание помещений и т. п. мероприятия);

– изоляция металла от окружающей среды (создание на поверхности металла защитных покрытий).

Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое коррозия металлов?
2. Какой металл при контактной коррозии будет окисляться?
3. Какой металл будет катодом в коррозионном гальваническом элементе при контактной коррозии?
4. Как называются катодные процессы при коррозии металла в кислой и нейтральной средах?
5. Какие бывают изоляционные покрытия, защищающие металл от коррозии?
6. Какие покрытия называются анодными и катодными?
7. В чем суть катодной и протекторной защиты металла от коррозии?
8. Для чего применяется электродренаж, и как он осуществляется?
9. Что такое ингибиторы коррозионного процесса, и каков механизм их действия?

Тема 2.7. Электролиз

План:

1. Сущность электролиза:
 - электролиз расплава;
 - электролиз водного раствора;
 - потенциал разложения;
 - понятие о перенапряжении;
 - последовательность восстановления катионов металлов;
 - последовательность окисления анионов;
 - схема электролиза;
 - электролиз водного раствора соли на инертных электродах;
 - электролиз водного раствора соли с металлическим (растворимым) анодом.
2. Законы электролиза:
 - объединенный закон Фарадея для массы вещества и объема;
 - выход по току.

Научно-теоретический материал

Электролиз – совокупность окислительно-восстановительных реакций, протекающих на электродах, опущенных в раствор или расплав электролита, при прохождении постоянного электрического тока.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую.

Электрод, подключенный к отрицательному полюсу внешнего источника тока, на котором идет реакция восстановления (присоединение электронов), называется катодом.

Анодом называется электрод, подключенный к положительному полюсу внешнего источника тока, на котором протекает процесс окисления (отдача электронов).

При проведении электролиза используют инертные (графитовые, платиновые) или растворимые электроды. Металлический анод, погруженный в раствор своей соли, при электролизе будет растворяться.

Понятие о перенапряжении. Потенциал разложения

При пропускании электрического тока через растворы или расплавы электролитов, положительно заряженные ионы (катионы) перемещаются в направлении катода, отрицательно заряженные (анионы) – в направлении анода. На катоде происходит восстановление, на аноде – окисление соответствующих ионов. На величину электродного потенциала ионов и, следовательно, на порядок их разрядки на электродах существенное влияние оказывает поляризация электродов.

Поляризация – это смещение величины потенциала положительного электрода от равновесного в сторону меньших значений, а отрицательного электрода – в сторону больших значений.

Причины, вызывающие поляризацию, различны: изменение концентрации ионов вблизи электродов (концентрационная поляризация), выделение продуктов электролиза на электродах, приводящее к образованию побочной гальванической цепи (химическая поляризация) и др.

Выделяющиеся на электродах продукты электролиза приводят к образованию встречной ЭДС поляризации соответствующего ГЭ, которая препятствует дальнейшему прохождению электрического

тока от внешнего источника. Устанавливается равновесие между ЭДС внешнего источника и ЭДС поляризации. Потенциал поляризации ($\Phi_{\text{поляр.}}$) в общем виде равен разности равновесных потенциалов электродов:

$$\Phi_{\text{поляр.}} = \Phi_{\text{А}} - \Phi_{\text{К}}$$

На преодоление электродвижущей силы (ЭДС) ГЭ требуется дополнительное напряжение от внешнего источника тока, которое называется перенапряжением (η). Перенапряжение – это величина, показывающая, насколько смещается электродный потенциал от равновесного значения на катоде и на аноде:

$$\Phi_{\text{К}} = \Phi_{\text{К}}^0 - \eta_{\text{К}}$$

$$\Phi_{\text{А}} = \Phi_{\text{А}}^0 + \eta_{\text{А}}$$

где $\Phi_{\text{А}}$, $\Phi_{\text{К}}$ – равновесные потенциалы анода и катода при прохождении тока, $\Phi_{\text{А}}^0$ и $\Phi_{\text{К}}^0$ – стандартные электродные потенциалы анода и катода.

Так как поляризация наблюдается как на катоде, так и на аноде, то различают катодную и анодную поляризацию и перенапряжение. Анодное и катодное перенапряжение зависят от материала электродов, состояния их поверхности, природы разряжающихся ионов и т. д. Наиболее существенно перенапряжение выделения кислорода и водорода. Перенапряжение, необходимое для выделения твердых веществ, относительно невелико и равно $\eta = 0,05 \div 0,15$ В. Перенапряжение для выделения газов на электродах значительно выше: для водорода $\eta = 0,2 \div 1,4$ В, для кислорода $\eta = 0,7 \div 1,4$ В.

Они могут быть снижены перемешиванием раствора, применением катализаторов, увеличением температуры, концентрации реагентов и площади поверхности электродов.

Процесс электролиза протекает только при вполне определенной разности потенциалов, которая называется потенциалом разложения ($\Phi_{\text{разл.}}$):

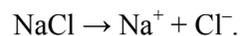
$$\Phi_{\text{разл.}} = \Phi_{\text{поляр.}} + \eta$$

Потенциал разложения – это экспериментально определяемая величина напряжения, минимально необходимая для осуществления процесса электролиза. Так, потенциал разложения сульфата цинка – 2,35 В, сульфата натрия – 2,21 В, нитрата натрия – 2,15 В. Поэтому электролиз этих соединений может протекать при напряжении источника тока не меньше указанных выше.

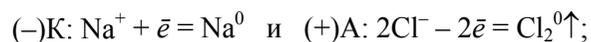
Реальный потенциал разложения, обеспечивающий выделение водорода на катоде с учетом перенапряжения, равен $\varphi_{\text{разл (катод)}} = -(1,2-1,4)$ В. Поэтому из водных растворов электролитов могут восстанавливаться только катионы тех металлов, для которых $\varphi^0 > -(1,2-1,4)$ В. Более активные металлы, имеющие меньшее значение электродного потенциала, могут быть получены только путем электролиза из расплавов их солей.

Различают несколько видов электролиза: 1) электролиз расплава, 2) электролиз водного раствора. По отношению к материалу электрода электролиз может быть: а) на инертных (нерастворимых) электродах, б) с растворимым (металлическим) анодом. По наличию разделения анодного и катодного пространств в электролизере – диафрагменный и бездиафрагменный.

Электролиз расплава. Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия. При плавлении происходит термохимическая диссоциация соли:

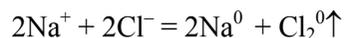


Если погрузить в расплавленную соль два графитовых электрода и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов и на электродах будут протекать следующие реакции:



Далее в тексте электроды источника тока обозначаются: (-)К – катод и (+)А – анод.

Суммируя уравнения процессов, протекающих на электродах, получим общее уравнение окислительно-восстановительной реакции, происходящей при электролизе расплава NaCl:

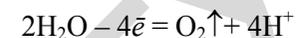


или

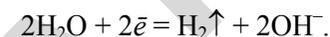


Электролиз расплавов применяется для получения активных металлов (щелочных, щелочноземельных, алюминия).

Электролиз водных растворов. При рассмотрении электролиза водных растворов нельзя упускать из виду, что кроме ионов электролита имеются молекулы воды, являющиеся слабым электролитом, которые могут подвергаться электрохимическому окислению на аноде:



и восстановлению на катоде:

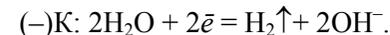


Правила разрядки катионов и анионов при электролизе водных растворов на инертных электродах

Катодное восстановление. Рассматривая катодные процессы, протекающие при электролизе водных растворов, необходимо учитывать величину потенциала процесса восстановления ионов водорода. Этот потенциал зависит от концентрации ионов водорода и в случае нейтральных растворов ($\text{pH} = 7$) имеет значение $\varphi = -0,41$ В. Реальный электродный потенциал выделения водорода на катоде с учетом перенапряжения составляет $-(1,2-1,4)$ В. Поэтому восстановление катионов происходит в соответствии с правилами разряда катионов. Ряд напряжения металлов можно разбить на 3 зоны.

1 зона: Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Ti.

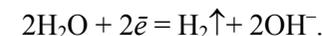
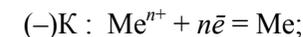
Катионы металлов 1 зоны в водных растворах не восстанавливаются. В этом случае катодный процесс имеет вид:



Накопление гидроксид-ионов приводит к возникновению щелочной среды ($\text{pH} > 7$) в прикатодном пространстве. Активные металлы могут быть получены электролизом только из расплавов их солей.

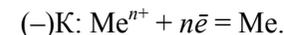
2 зона: Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H.

Катионы металлов 2 зоны из водных растворов восстанавливаются одновременно с водородом из молекул воды:



3 зона: Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

Катионы металлов 3 зоны восстанавливаются на катоде из водных растворов:

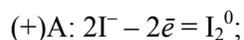
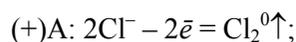


Анодное окисление. При электролизе на аноде происходит процесс окисления. Чем меньше алгебраическая величина окислительно-восстановительного потенциала аниона, тем меньше напряжение

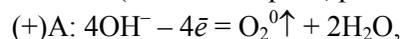
разложения электролита, тем при более низком напряжении начинается окисление аниона.

Реальный электродный потенциал выделения кислорода из водного раствора составляет $+ (1,5-1,9)$ В. Поэтому окисление анионов происходит в следующей последовательности (анод – инертный: графитовый, платиновый):

1 очередь – анионы бескислородных кислот: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и т. д. (кроме F^-); на аноде выделяются соответствующие галогены: I_2 , Br_2 , Cl_2 . Например:

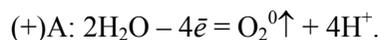


2 очередь – гидроксид-ионы (щелочная среда, $\text{pH} > 7$):



поскольку гидроксид-ионы окисляются при менее положительном потенциале, чем молекулы воды;

3 очередь – анионы кислородсодержащих кислот: SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и т. д., а также фториды, которые имеют более высокий окислительно-восстановительный потенциал, чем потенциал выделения кислорода, и, следовательно, из водных растворов не окисляются на аноде. При этом происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода:



Данный процесс является энергетически наиболее выгодным процессом. Кислородсодержащие анионы имеют большее значение электродного потенциала (например, стандартный потенциал окисления сульфат-аниона SO_4^{2-} равен $+2,01$ В, а фторид-аниона F^- имеет еще большее значение $+2,866$ В), чем стандартный потенциал окисления воды ($\varphi^0 = 1,229$ В).

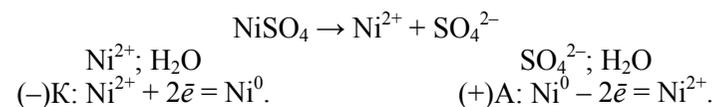
Накопление ионов водорода обуславливает кислый характер среды в прианодном пространстве ($\text{pH} < 7$).

Электролиз с растворимым анодом. Если анод изготовлен из металла, ионы которого могут образовывать с электролитами растворимую соль, то при электролизе будет происходить окисление самого металла анода, так как электродный потенциал большинства металлов много меньше, чем окислительно-восстановительный потенциал аниона электролита и молекул воды. В этом случае имеет место процесс электролиза с растворимым (металлическим) анодом.

В случае активного (растворимого) анода число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трех: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, окисление (разрядка) аниона и электрохимическое окисление металла анода (анодное растворение). Из этих возможных процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден. Если металл анода обладает меньшим стандартным потенциалом по отношению к обоим другим электрохимическим системам, то будет наблюдаться анодное растворение металла.

Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата никеля с никелевым анодом. Стандартный электродный потенциал никеля ($\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25$ В) несколько больше, чем потенциал восстановления ионов водорода $-0,41$ В, поэтому при электролизе на катоде в основном происходит восстановление ионов никеля и выделение металла. На аноде происходит противоположный процесс – окисление металла, так как потенциал никеля намного меньше потенциала окисления воды и потенциала окисления сульфат-аниона (SO_4^{2-}). Таким образом, в данном случае электролиз сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде.

Схема электролиза раствора сульфата никеля с никелевым (активным) анодом:



Электролиз с растворимым анодом применяется для получения гальванических покрытий, очистки металлов от примесей (рафинирование), электрохимической обработки (ЭХО) металлов и сплавов и пр.

Гальваническим способом можно получить покрытия всеми металлами и сплавами, которые могут выделяться на катоде. Толщина покрытий в зависимости от их назначения составляет $1-100$ мкм. Нанесение гальванических покрытий проводится в электролизере, называемом гальванической ванной. Катодом служит изделие, на которое наносится покрытие. В состав растворов для получения гальванических покрытий кроме соли металла, осаждаемого на катоде, вводят добавки, увеличивающие электрическую проводимость раствора, активирующие анодный процесс, а также обеспечивающие постоянное значение pH раствора (буферные добавки).

Электрохимическая обработка – анодная обработка изделий для придания им требуемой формы. Используется ЭХО для обработки лопаток турбин, штампов и пресс-форм, твердых и тугоплавких металлов и сплавов, получения и обработки отверстий и полостей, для фрезерования, точения и шлифования различных изделий, заточки инструмента. Этот способ обработки имеет важные достоинства, так как позволяет обрабатывать детали сложной конфигурации и металлы (сплавы) которые механически не могут быть обработаны. Кроме того, инструмент (катод) при этом не изнашивается, а обработка не влечет изменения структуры металла.

К недостаткам ЭХО относится большой расход энергии, поэтому этот метод не применяется для обработки обычных металлов и сплавов и изделий простой конфигурации.

Законы электролиза

С количественной стороны процесс электролиза впервые был изучен М. Фарадеем в 30-х гг. XIX в., установившим следующие законы электролиза:

1. Масса образующегося при электролизе вещества пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита.

2. При электролизе различных электролитов равные количества электричества выделяют на электродах массы различных веществ, прямо пропорциональные их химическим эквивалентам.

Измерениями установлено, что количество электричества, обусловливающее электрохимическое превращение одной молярной массы эквивалентов вещества, равно 96 500 (F – постоянная Фарадея, Кл/моль или А·с/моль).

Первый и второй законы электролиза описываются следующим выражением:

$$m(B) = \frac{M_3(B) I \tau}{F},$$

где $m(B)$ – масса выделившегося вещества В, г;

I – сила тока, А;

τ – время протекания электролиза, с или ч;

$M_3(B)$ – молярная масса химического эквивалента вещества (В), г/моль;

F – постоянная Фарадея, равная 96 485 А·с/моль, или 26,8 А·ч/моль.

Молярная масса химических эквивалентов вещества рассчитывается как частное деления молярной массы вещества на число электронов, перемещаемых при окислении или восстановлении (n):

$$M_3(B) = M(B)/n.$$

Для газов объединенный закон Фарадея выглядит так:

$$V = \frac{V_3 I \tau}{F},$$

где V – объем выделившегося газа, см³ или дм³ (л);

V_3 – объемный эквивалент для газа, см³/моль или дм³/моль.

Для газов двухатомных молекул, атомы которых одновалентны (H₂, Cl₂, Br₂), объемный эквивалент равен:

$$V_3 = V_m/2 = 22\,400/2 = 11\,200 \text{ см}^3/\text{моль}, \text{ или } 11,2 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Для кислорода как газа (двухатомная молекула и валентность кислорода равна двум):

$$V_3 = V_m/(2 \cdot 2) = 22\,400/4 = 5600 \text{ см}^3/\text{моль}, \text{ или } 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

V_m – молярный объем идеального газа, равный 22 400 см³/моль, или 22,4 дм³/моль.

Выход по току. Количество вещества, выделившееся при электролизе, всегда меньше теоретического. Это отклонение характеризуется выходом по току (ВТ) – отношением массы вещества, практически выделившейся на катоде или аноде $m_{\text{практ}}$, к теоретически возможной $m_{\text{теор}}$, рассчитанной по закону Фарадея:

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} 100 \text{ \%}.$$

Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое электролиз?
2. Почему нельзя получить алюминий электролизом раствора его соли, как получают алюминий в промышленности?
3. Как изменяется окислительная способность катионов металлов в ряду напряжений?
4. Какая очередность восстановления катионов металлов при электролизе водных растворов их солей на инертных электродах?
5. Какая очередность окисления анионов при электролизе водных растворов на инертных электродах?
6. Для чего применяют электролиз с растворимым (металлическим) анодом?

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО МОДУЛЮ 2

Лабораторная работа «Определение температуры замерзания антифриза»

Лабораторная работа описана в [6, с. 28–30].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых задач.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен ответить на контрольные вопросы к лабораторной работе, используя теоретический материал по теме «Растворы неэлектролитов и их свойства».

Для допуска к сдаче модуля студент выполняет контрольные индивидуальные задания (КИЗ) по номеру варианта. Контрольные индивидуальные задания (УСРС) по темам «Растворы неэлектролитов и их свойства», «Растворы электролитов и их свойства» находится в [5, с. 84–91, с. 91–100].

Лабораторная работа «Гидролиз солей»

Лабораторная работа описана в [6, с. 35–40].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

1. Проверка наличия макета отчета по работе.

2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых задач.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу 1 уровня предлабораторного контроля (по номеру в журнале преподавателя), если успешно справится, то решает задачу 2 уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [5, с. 13–15]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе «Гидролиз солей» и решение типовых задач по данной теме в [5, с. 100–110].

Для допуска к сдаче модуля по данной теме студент выполняет контрольное индивидуальное задание (КИЗ) по номеру варианта. Контрольное индивидуальное задание (УСРС) по теме «Гидролиз солей» находится в [5, с. 111 – 112].

Лабораторная работа «Грубодисперсные и коллоидные системы»

Лабораторная работа описана в [6, с. 52–56].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых задач.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен ответить на контрольные вопросы к лабораторной работе, используя теоретический материал по теме «Гетерогенные дисперсные системы. Коллоидные растворы» и решить задачу предлабораторного контроля.

Задачи предлабораторного контроля знаний

Задачи I уровня (репродуктивного)

Назвать составные части мицеллы и записать уравнение реакции получения золя:

- $\{[m \text{ AgI}] \cdot n \text{ Ag}^+ \dots (n-x) \text{ NO}_3^- \}^{x+} \cdot x \text{ NO}_3^-$.
- $\{[m \text{ Al}(\text{OH})_3] \cdot n \text{ OH}^- \dots (n-x) \text{ Na}^+ \}^{x-} \cdot x \text{ Na}^+$.
- $\{[m \text{ Al}(\text{OH})_3] \cdot n \text{ Al}^{3+} \dots 3(n-x) \text{ Cl}^- \}^{3x+} \cdot 3x \text{ Cl}^-$.
- $\{[m \text{ BaSO}_4] \cdot n \text{ Ba}^{2+} \dots 2(n-x) \text{ Cl}^- \}^{2x+} \cdot 2x \text{ Cl}^-$.
- $\{[m \text{ BaSO}_4] \cdot n \text{ SO}_4^{2-} \dots 2(n-x) \text{ K}^+ \}^{2x-} \cdot 2x \text{ K}^+$.
- $\{[m \text{ H}_2\text{SiO}_3] \cdot n \text{ SiO}_3^{2-} \dots 2(n-x) \text{ K}^+ \}^{2x-} \cdot 2x \text{ K}^+$.
- $\{[m \text{ H}_2\text{SiO}_3] \cdot n \text{ H}^+ \dots (n-x) \text{ Br}^- \}^{x+} \cdot x \text{ Br}^-$.
- $\{[m \text{ Fe}(\text{OH})_3] \cdot n \text{ OH}^- \dots (n-x) \text{ K}^+ \}^{x-} \cdot x \text{ K}^+$.
- $\{[m \text{ Fe}(\text{OH})_3] \cdot n \text{ FeOH}^{2+} \dots 2(n-x) \text{ Cl}^- \}^{2x+} \cdot 2x \text{ Cl}^-$.
- $\{[m \text{ AgCl}] \cdot n \text{ Cl}^- \dots (n-x) \text{ Li}^+ \}^{x-} \cdot x \text{ Li}^+$.
- $\{[m \text{ Cr}(\text{OH})_3] \cdot n \text{ Cr}^{3+} \dots 3(n-x) \text{ NO}_3^- \}^{3x+} \cdot 3x \text{ NO}_3^-$.
- $\{[m \text{ Ni}(\text{OH})_2] \cdot n \text{ OH}^- \dots (n-x) \text{ K}^+ \}^{x-} \cdot x \text{ K}^+$.
- $\{[m \text{ Ni}(\text{OH})_2] \cdot n \text{ Ni}^{2+} \dots 2(n-x) \text{ Cl}^- \}^{2x+} \cdot 2x \text{ Cl}^-$.
- $\{[m \text{ PbSO}_4] \cdot n \text{ SO}_4^{2-} \dots 2(n-x) \text{ H}^+ \}^{2x-} \cdot 2x \text{ H}^+$.
- $\{[m \text{ PbSO}_4] \cdot n \text{ Pb}^{2+} \dots 2(n-x) \text{ NO}_3^- \}^{2x+} \cdot 2x \text{ NO}_3^-$.

Задачи II уровня (продуктивного)

Составить схему строения коллоидной частицы, полученной по реакции, и выбрать ион-коагулянт, имеющий наибольший порог коагуляции для данного золя:

- $\text{AgNO}_3 (\text{избыток}) + \text{KCl} = \text{AgCl}_{(\text{золь})} + \text{KNO}_3$.
- $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} (\text{избыток}) = \text{AgCl}_{(\text{золь})} + \text{HNO}_3$.
- $\text{BaCl}_2 (\text{избыток}) + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 (\text{золь}) + 2\text{HCl}$.
- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{избыток}) = \text{BaSO}_4 (\text{золь}) + 2\text{NaNO}_3$.
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{избыток}) = \text{PbSO}_4 (\text{золь}) + 2\text{KNO}_3$.
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (\text{избыток}) + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 (\text{золь}) + 2\text{HNO}_3$.

Лабораторная работа «Окислительно-восстановительные реакции»

Лабораторная работа описана в [6, с. 57–61].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

- Проверка наличия макета отчета по работе.
- Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых задач.
- Выполнение лабораторной работы.
- Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу I уровня предлабораторного контроля (по номеру в журнале преподавателя), если успешно справится, то решает задачу II уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [5, с. 17, 18]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе и решение типовых задач по данной теме в [5, с. 112–116].

Для допуска к сдаче модуля по данной теме студент выполняет контрольное индивидуальное задание (КИЗ) по номеру варианта. Контрольное индивидуальное задание (УСРС) по теме «Окислительно-восстановительные реакции» находится в [5, с. 116–119].

Лабораторная работа «Ряд напряжений металлов. Гальванические элементы»

Лабораторная работа описана в [6, с. 65–69].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

- Проверка наличия макета отчета по работе.

2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых задач.

3. Выполнение лабораторной работы.

4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу 1 уровня предлабораторного контроля (по номеру в журнале преподавателя), если успешно справится, то решает задачу 2 уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [5, с. 1–20]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе и решение типовых задач по данной теме в [5, с. 119–122].

Для допуска к сдаче модуля по данной теме студент выполняет контрольное индивидуальное задание (КИЗ) по номеру варианта. Контрольное индивидуальное задание (УСРС) по теме «Окислительно-восстановительные реакции» находится в [5, с. 123–129].

Лабораторная работа «Коррозия металлов»

Лабораторная работа описана в [6, с. 70–76].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых задач.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу 1 уровня предлабораторного контроля (по номеру в журнале преподавателя), если успешно справится, то решает задачу 2 уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [5, с. 21–23]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе и решение типовых задач по данной теме в [5, с. 129–134].

Для допуска к сдаче модуля по данной теме студент выполняет контрольное индивидуальное задание (КИЗ) по номеру варианта. Контрольное индивидуальное задание (УСРС) по теме «Окислительно-восстановительные реакции» находится в [5, с. 134–140].

Лабораторная работа «Электролиз водных растворов электролитов»

Лабораторная работа описана в [6, с. 77–83].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых задач.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы:

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу 1 уровня предлабораторного контроля (по номеру в журнале преподавателя), если справится успешно, то решает задачу 2 уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [5, с. 23–25]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе и решение типовых задач по данной теме в [5, с. 140–146].

Для допуска к сдаче модуля по данной теме студент выполняет контрольное индивидуальное задание (КИЗ) по номеру варианта. Контрольное индивидуальное задание (УСРС) по теме «Окислительно-восстановительные реакции» находится в [5, с. 146–150].

Задания для контроля результатов обучения

Образцы заданий по уровням

Репродуктивный уровень

Тема: «Способы выражения состава растворов»

1. Определить массовую долю гидроксида натрия, если в 120 см³ воды растворено 20 г NaOH.
2. Определить молярную концентрацию вещества, если в 450 см³ раствора содержится 40 г H₂SO₄.
3. Определить молярную концентрацию эквивалента H₂SO₄, если в 500 см³ раствора содержится 20 г H₂SO₄.
4. Какова моляльность, если в 1 л воды растворено 58,5 г NaCl?
5. Чему равна молярная доля глюкозы C₆H₁₂O₆ в растворе, состоящем из 18 г глюкозы и 180 см³ воды?

Тема: «Растворы неэлектролитов и их свойства»

1. Определить осмотическое давление 0,5 М раствора сахара при 25 °С. $R = 8,314$ Дж/(моль·К).
2. Какова величина понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором, состоящем из 20 г глюкозы C₆H₁₂O₆ и 360 см³ воды? Давление насыщенного пара над растворителем (p^0) при той же температуре равно 2,1 кПа.
3. При какой температуре будет замерзать раствор формалина, если в 100 см³ воды растворено 30 г СН₂О? Криоскопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.
4. Рассчитать температуру кипения раствора сахара, если в 100 см³ воды растворено 171 г C₁₂H₂₂O₁₁? Эбуллиоскопическая постоянная (ΔT) для воды равна 0,52.

Тема: «Растворы электролитов и их свойства»

1. Определить осмотическое давление 1 М раствора хлорида натрия при 25 °С, если изотонический коэффициент (i) равен 1,8. $R = 8,314$ Дж/(моль·К).

2. Рассчитать понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, состоящем из 40 г гидроксида натрия и 360 см³ воды. Давление насыщенного пара над растворителем (p^0) при той же температуре равно 2,1 кПа. Изотонический коэффициент (i) равен 1,9.

3. На сколько градусов понизится температура замерзания раствора серной кислоты, если в 1000 см³ воды растворено 98 г H₂SO₄? Криоскопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86, а изотонический коэффициент (i) равен 1,6.

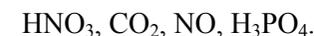
4. Как повысится температура кипения раствора карбоната калия, если в 100 см³ воды растворено 20 г K₂CO₃? Эбуллиоскопическая постоянная (ΔT) для воды равна 0,52, а изотонический коэффициент (i) равен 2,3.

Тема: «Гидролиз растворов солей»

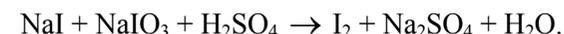
1. Написать уравнения гидролиза по первой ступени карбоната натрия Na₂CO₃. Указать pH среды.
2. Написать уравнения гидролиза по первой ступени хлорида цинка ZnCl₂. Указать pH среды.

Тема: «Окислительно-восстановительные реакции»

1. Определить степени окисления элементов в соединениях:



2. Определить степени окисления элементов в уравнении ОВР:



Тема: «Электродные потенциалы. Ряд напряжений»

1. Алюминий или магний в большей степени проявляет восстановительные свойства, если их стандартные электродные потенциалы соответственно равны:

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,662 \text{ В}; \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,363 \text{ В?}$$

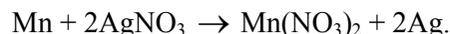
2. Чему равно значение потенциала водорода в воде (pH = 7)?
3. Определить значение потенциала кадмия в растворе его соли с концентрацией $C(\text{Cd}^{2+}) = 0,01$ М.

Тема: «Гальванические элементы»

1. Имеются металлы: никель и цинк, стандартные потенциалы которых соответственно равны: $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25$ В; $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76$ В. Какой металл во внутренней цепи ГЭ будет анодом?

2. Какой металл необходимо взять в паре с медью, чтобы она во внешней цепи ГЭ была катодом?

3. Составить схему гальванического элемента, при работе которого протекает токообразующая реакция:



4. Указать электроды и знаки их потенциалов, направление движения электронов и вычислить ЭДС гальванического элемента со схемой:



Тема: «Коррозия металлов»

1. Какой металл будет окисляться при контакте железа с хромом?

2. Коррозионный гальванический элемент находится в кислой среде. Какой процесс будет происходить на катоде?

3. Имеется никелированное железо. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

Тема: «Электролиз»

1. В водном растворе имеются катионы: алюминия, кадмия и серебра. В какой последовательности они будут восстанавливаться на инертном катоде при электролизе?

2. Какой анион будет окисляться на инертном аноде в первую очередь: OH^- , Br^- , NO_3^- ?

Продуктивный уровень

Тема: «Способы выражения состава растворов»

1. Какой объем концентрированного раствора серной кислоты с массовой долей (ω) H_2SO_4 , равной 88 %, и плотностью 1,80 г/см³ надо взять для приготовления 5 л аккумуляторного электролита с $\omega = 36$ % и плотностью 1,27 г/см³? Как практически приготовить электролит?

2. На нейтрализацию 1 л раствора, содержащего 1,4 г KOH, потребовалось 50 см³ раствора соляной кислоты. Вычислить молярную концентрацию эквивалента ($C_{\text{э}}$) хлороводорода. Сколько граммов HCl содержит 1 л данного раствора?

3. Определить массовую долю (ω) NaCl в растворе с молярной концентрацией (C_m), равной 1,2 моль/кг H_2O .

4. Имеется раствор, в 1 л которого содержится 24,5 г H_2SO_4 , и раствор, в 1 л содержащий 8 г NaOH. В каком объемном соотношении нужно смешать эти растворы для получения раствора, имеющего нейтральную реакцию среды?

5. Смешали 300 см³ раствора NaCl с массовой долей (ω), равной 15 %, плотностью 1,12 г/см³ и 100 см³ раствора NaCl с $\omega = 24$ %, плотностью 1,14 г/см³. Чему равна массовая доля полученного раствора?

Тема: «Растворы неэлектролитов и их свойства»

1. Какой раствор обладает большим осмотическим давлением: содержащий в 200 см³ 18 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ или содержащий в 200 см³ 18 г формалина CH_2O (стандартные условия)?

2. Изотоничны ли (имеют одинаковое осмотическое давление) растворы: в 0,5 л первого содержится 4,5 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, во втором – 1 л содержит 17,1 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (условия стандартные)?

3. Раствор, содержащий 1,38 г глицерина в 100 см³ воды, замерзает при температуре $-0,279$ °C. Определить молярную массу глицерина. Криоскопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

4. При какой температуре будет замерзать водный раствор этанола с массовой долей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, равной 40 %. Криоскопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

5. Какую массу этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ надо взять на 5 л воды для приготовления антифриза, замерзающего при температуре -40 °C? Криоскопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

Тема: «Растворы электролитов и их свойства»

1. Раствор, содержащий 3 моль свекловичного сахара в 1 л воды, изотоничен (имеет одинаковое осмотическое давление) с водным раствором нитрата калия KNO_3 концентрацией 1,8 моль/л. Вычислить кажущуюся степень электролитической диссоциации KNO_3 в указанном растворе.

2. Вычислить кажущуюся степень диссоциации NaCl в 2 М водном растворе, если осмотическое давление этого раствора при 0 °C равно 68,1 атм. $R = 0,082$ атм·л/(моль·K).

3. Является ли сильным электролитом серная кислота, если ее водный раствор с массовой долей H_2SO_4 , равной 25 %, кипит при 102,8 °C. Обосновать ответ, рассчитав степень диссоциации. Учесть, что H_2SO_4 в водном растворе диссоциирует: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Эбуллиоскопическая постоянная (E_T) для воды равна 0,52.

4. Эритроциты имеют осмотическое давление 6,08 атм при температуре человеческого тела, равной 36,6 °C. При потере человеком крови ему вводят физиологический раствор хлорида натрия. Можно ли вводить человеку водный раствор хлорида натрия с массовой долей NaCl, равной 0,9 %, плотностью 1 г/см³,

полагая, что диссоциация соли полная ($\alpha = 1$)? $R = 0,082$ атм·л/(моль·К). Температуру раствора принять равной $36,6$ °С.

5. Рассчитать понижение давления насыщенного пара раствора KI, если в 180 см³ воды растворено $16,6$ г KI. Кажущаяся степень диссоциации соли в водном растворе равна 70 %. Давление насыщенного пара над водой (p^0) равно $1,82$ кПа.

Тема «Гидролиз растворов солей»

1. Определить реакцию среды при смешении растворов $Pb(NO_3)_2$ и Li_2CO_3 , если $K_{o(II)} Pb(OH)_2 = 9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (25 °С), $K_{к(II)} H_2CO_3 = 4,7 \cdot 10^{-11}$ моль/л (25 °С).

2. Вычислить константу, степень и pH гидролиза соли K_2SO_3 в $0,01$ М растворе сульфита калия, если $K_{к(II)} H_2SO_3 = 6 \cdot 10^{-8}$ моль/л (25 °С).

3. Вычислить pH следующих растворов: а) $0,01$ М HI, б) $0,1$ М LiOH.

4. Какая из двух солей, KNO_2 или KCN, при равных условиях ($C(KCN) = C(KNO_2) = 0,1$ моль/л) в большей степени подвергается гидролизу? Ответ мотивировать расчетом степени гидролиза обеих солей, если $K_k HNO_2 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (25 °С); $K_k HCN = 7,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л (25 °С).

5. Рассчитать при температуре 27 °С константу гидролиза хлорида аммония в 1 М растворе, используя значения термодинамических характеристик реакции гидролиза: $\Delta H_r^{\circ 298} = 176,2$ кДж; $\Delta S_r^{\circ 298} = 283,6$ Дж/К.

Тема: «Окислительно-восстановительные реакции»

1. Может ли сероводород быть окислителем, а серная кислота – восстановителем?

2. Расставить коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции методом электронного баланса:



Указать восстановитель и окислитель.

Тема: «Электродные потенциалы. Ряд напряжений металлов. Гальванические элементы»

1. Составить электрохимическую схему ГЭ, в котором Mn являлся бы анодом внутренней цепи. Составить электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Определить стандартную ЭДС данного ГЭ.

2. Составить электрохимическую схему ГЭ, при работе которого протекает токообразующая реакция: $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$. Записать электродные процессы, протекающие при работе этого элемента.

3. Составить электрохимическую схему концентрационного ГЭ, состоящего из двух медных электродов, погруженных в растворы с концентрациями $C_1(Cu^{2+}) = 1$ моль/дм³ и $C_2(Cu^{2+}) = 0,1$ моль/дм³. Вычислить ЭДС данного ГЭ.

4. Составить электрохимическую схему ГЭ из железного и никелевого электродов, находящихся в растворах своих солей с концентрациями ионов, равными: $C(Fe^{2+}) = 0,1$ моль/дм³ и $C(Ni^{2+}) = 0,01$ моль/дм³. Написать электродные уравнения процессов, протекающих на электродах, и уравнение токообразующей реакции. Рассчитать ЭДС ГЭ.

Тема: «Коррозия металлов»

1. Стандартные электродные потенциалы ($\varphi_{Me}^{\circ n+/Me}$) трех металлов X, Y и Fe равны, соответственно, $-0,14$; $-0,76$; $-0,44$ В. Определить, какой из металлов, X или Y, должен служить эффективной защитой железа от коррозии, и указать – почему?

2. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при повреждении никелированного железа в атмосферных условиях ($H_2O + O_2$). Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

3. Имеется повреждение слоя золота на стальном (железном) контакте. Составить схему образовавшегося коррозионного ГЭ в кислой среде (H^+), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия?

4. Почему техническое железо (сталь) подвержено коррозии сильнее, чем чистое? Составить схему коррозионного ГЭ, имеющего место при коррозии технического железа в кислой среде (H^+), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Рассчитать весовой показатель коррозии, если железная пластинка площадью 30 см² за 1 ч 30 мин потеряла в массе $4,5 \cdot 10^{-3}$ г. Плотность железа равна $7,9$ г/см³.

5. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте железной пластинки площадью 30 см² с никелевой в растворе соляной кислоты HCl. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить: а) объемный

и весовой показатели коррозии, если за 1 ч 20 мин в процессе коррозии выделилось 0,5 см³ газа (н. у.); б) весовой и глубинный показатели коррозии, если за 3 ч потеря массы железной пластинки составила 3,7·10⁻³ г. Плотность железа равна 7,9 г/см³.

Тема: «Электролиз»

1. Написать схему электролиза расплава бромида калия.
2. Какие процессы будут происходить на инертных электродах при электролизе водного раствора хлорида меди (II)?
3. Какие процессы будут происходить при электролизе водного раствора нитрата кобальта (II): а) на инертных электродах; б) с кобальтовым (растворимым) анодом?

Творческий уровень

1. Осмотическое давление раствора HNO₃ больше осмотического давления HNO₂ при одинаковых концентрациях и температуре. Почему? Обоснуйте ответ, используя соответствующие законы.

2. Объясните ход диссоциации в зависимости от характера химической связи в молекулах электролитов NaCl и HCl, исходя из приведенных величин:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{разр. крист. реш}} \text{NaCl} = +384,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{разр. связи}} \text{HCl} = +94,79 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{дис}} \text{NaCl} = +5,04 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{дис}} \text{HCl} = -73,5 \text{ кДж/моль}.$$

Почему процесс диссоциации NaCl – эндотермический, а HCl – экзотермический.

Объясните уменьшение степени диссоциации (α) при увеличении концентрации сильного электролита в растворе:

| | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|
| C (KCl), моль/л | 0,01 | 0,1 | 1,0 | 2,0 |
| α , % | 94,2 | 86,2 | 75,6 | 71,2 |

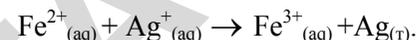
Почему степень диссоциации сильных электролитов называется кажущейся?

3. Две пластинки одинаковой массы, изготовленные из одного и того же металла, проявляющие в своих соединениях валентность, равную 2, опустили в растворы одинаковой концентрации: одну – в раствор соли кадмия, вторую – в раствор соли свинца. Через некоторое время оказалось, что масса первой пластинки увеличилась на 0,47 %, а второй – на 1,42 %. Определите, из какого металла были изготовлены пластинки.

4. В химическом источнике тока



протекает реакция



Какое влияние (увеличение, уменьшение либо отсутствие эффекта) должны оказать на напряжение источника тока следующие изменения (обоснуйте свои ответы):

- увеличение концентрации Fe³⁺;
- одновременное увеличение концентрации Fe²⁺ и Fe³⁺ в одинаковое число раз;
- добавление твердого серебра;
- добавление некоторого количества хлорида натрия в раствор, содержащий ионы Ag⁺;
- добавление избытка цианида калия в раствор, содержащий ионы Fe³⁺ и Fe²⁺.

5. Через расплавленный оксид алюминия пропустили ток силой 3,21 А в течение 10 мин. Объем газообразного кислорода, собранного на аноде, составил 112 см³ при нормальных условиях. Вычислите массу алюминия, выделившегося на катоде, а так же заряд 1 моль электронов (постоянную Фарадея).

6. В воде массой 400 г растворили хлорид натрия массой 46,8 г. В раствор поместили инертные электроды и пропустили постоянный электрический ток, собрав хлор, объем которого при нормальных условиях составил 2,24 л. Определите массовую долю хлорида натрия в растворе после электролиза.

7. Сплав латуни (сплав цинка с медью) массой 0,45 г растворили в кислоте. Полученный раствор подвергли электролизу. Для полного выделения одного из металлов (какого?) через раствор в течение 8 мин пропускали ток силой 1 А. Определить процентный состав сплава.

Профессионально значимые комплексные задачи

1. Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) применяются при металлообработке. Они выполняют не только смазочно-охлаждающие функции, но предотвращают деформирование металла и улучшают качество обрабатываемой поверхности.

Для придания СОЖ антикоррозионных и пассивирующих свойств в них добавляют растворы неорганических солей (NaNO_2 , Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 и пр.), а также активные присадки, чаще всего элементорганические соединения.

Наиболее распространенными СОЖ являются:

1) графитол – водный раствор СОЖ с различными присадками с добавкой антифрикционного наполнителя – графита. Данная система имеет $\text{pH} = 10$;

2) элитол – СОЖ как система, состоящая из воды и масла, стабилизированная ПАВ (мыло – стеарат натрия – $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$), имеющая температуру кипения 110°C и $\text{pH} = 8$.

Дать характеристику данным дисперсным системам. Представить схему стабилизации ПАВ элитола.

Рассчитать концентрацию ионов $[\text{OH}^-]$ в данных дисперсных системах. Написать уравнения гидролиза солей NaNO_2 , Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 по 1-й ступени, создающего в данных дисперсных системах щелочную среду. Рассчитать молярность неэлектролита, при которой температура кипения элитола равна 110°C . Эбуллиоскопическая постоянная (ΔT) для воды равна 0,52.

2. Количество неисправностей животноводческого оборудования, происходящих из-за коррозии, составляет порядка 40 %. Одной из причин, сильно влияющих на коррозионный процесс, является колебание температуры. Рассчитать, во сколько раз увеличится скорость коррозии стального дна бункера после загрузки в него горячего корма, если температура увеличилась на 30°C . Температурный коэффициент скорости равен 2,6. Записать процесс коррозии стального дна бункера ($\text{pH} = 7$), определить окислитель и восстановитель и объяснить возможность образования гидроксида железа (III) в стандартных условиях, рассчитав изменение энергии Гиббса для данного коррозионного процесса. Какие методы защиты от коррозии в данном случае целесообразны? Привести соответствующие схемы и обоснования.

МОДУЛЬ 3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

Вводный комментарий к модулю

Студент должен *знать*:

– *определения и понятия*: легкие и тяжелые, легко- и тугоплавкие металлы; диа-, пара- и ферромагнетики; электро- и теплопроводность, твердость и пластичность металла; гомолог, изомер, функциональная группа, полимер, полимеризация и поликонденсация, термопластичные и терморективные полимеры;

– *характеристики*: металлическая связь, химическая активность металла, твердые растворы, основные способы получения металлов, отличительные особенности органических соединений, теорию химического строения органических соединений, особенности внутреннего строения полимеров, три физических состояния линейных полимеров;

– *свойства*: металлов по их электронному строению; полимеров, полученных методом поликонденсации и полимеризации из мономеров различного строения и имеющих различную структуру;

уметь:

– классифицировать металлы по физическим свойствам, осуществлять сравнительный анализ химической активности металлов, классифицировать органические соединения, объяснять образование кратных связей в молекуле органического соединения, записывать реакции получения полимеров, осуществлять сравнительный анализ термопластичного и терморективного полимеров;

– *формировать* базовые умения и компетенции.

Научно-теоретическое содержание модуля 3

Словарь основных понятий

Новые понятия

Инициатор – вещество, которое вызывает химическую реакцию, не принимая дальнейшего участия в ней (например, легко распадающееся при нагревании на свободные радикалы).

Поликонденсация – процесс соединения молекул мономеров, содержащих две (и более) функциональные группы, в большую молекулу полимера с выделением побочного низкомолекулярного вещества.

Полимеризация – процесс соединения молекул мономера в большую молекулу полимера за счет разрыва кратных связей, не сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных веществ.

Полимер – химическое соединение с высокой молекулярной массой, молекулы которого (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся фрагментов (мономерных звеньев), соединенных химическими связями.

Релаксация – способность системы переходить в прежнее устойчивое состояние или в новое устойчивое состояние после снятия возмущающего действия.

Радикал – короткоживущая частица (атом, ион и пр.), имеющая неспаренный электрон на внешней орбитали и проявляющая вследствие этого очень высокую реакционную активность.

Общие свойства металлов и сплавов

Распространение и формы нахождения металлов в природе. Основные способы получения металлов. Методы получения металлов высокой степени чистоты: электролитическое рафинирование, зонная плавка, перегонка в вакууме, термическое разложение летучих соединений металла.

Физические свойства металлов и их зависимость от электронного строения атомов элементов и строения кристаллической решетки металла.

Плотность металла: легкие и тяжелые металлы.

Температура плавления металла: легкоплавкие и тугоплавкие металлы.

Электропроводность и теплопроводность металлов. Классификация металлов по отношению к магнитному полю: диамагнитные, парамагнитные и ферромагнитные.

Механические свойства металлов: твердость, пластичность, прочность. Понятия о твердости и прочности металла.

Химические свойства металлов. Восстановительная активность. Отношение металлов к простым веществам неметаллов, воде и водным растворам окислителей. Взаимодействие металлов с растворами кислот и щелочей.

Способы получения сплавов. Твердые растворы: замещения и твердые растворы внедрения. Интерметаллические соединения.

Применение металлов в качестве конструкционных материалов в технике.

Органические соединения

Общая характеристика органических соединений. Отличительные особенности органических соединений. Теория химического строения органических соединений. Гомологи. Изомеры.

Классификация органических соединений в зависимости от строения углеродной цепи и содержания функциональных групп. Углеводороды. Галогенопроизводные. Кислород- и азотсодержащие органические соединения. Элементоорганические соединения и их особенности.

Органические полимерные материалы

Понятие об органических полимерах. Методы получения полимеров: реакции полимеризации и поликонденсации. Примеры.

Особенности внутреннего строения и физико-механические свойства полимеров. Термопластичные и термореактивные полимеры. Три физических состояния линейных аморфных полимеров. Материалы, получаемые на основе полимеров. Конструкционные пластические массы, волокна, пленки, клеи. Применение полимеров в сельском хозяйстве.

Специальные вопросы химии для разных специальностей

Легкие и тяжелые конструкционные материалы.

Износостойкие, инструментальные и абразивные материалы

Легкие конструкционные материалы. Требования, предъявляемые к легким конструкционным материалам. Понятие о пределе прочности, удельной прочности, достаточной термической прочности и достаточной пластичности как важных свойствах легких конструкционных материалов. Легкие конструкционные металлические материалы: бериллий, магний, алюминий, титан и сплавы на их основе. Применение этих металлов и их сплавов.

Тяжелые конструкционные металлические материалы: железо, ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, медь, цинк и сплавы на их основе. Применение этих металлов и их сплавов.

Железо. Общая характеристика, свойства, получение. Соединения железа: оксиды, гидроксиды, ферриты и ферраты. Сплавы железа: углеродистые стали, чугуны, легированные стали и стали с особыми свойствами.

Требования, предъявляемые к свойствам износостойкого материала:

1. Высокая твердость поверхности карбидов металлов и их сплавов.

Методы упрочнения поверхности стали: термическая или химико-термическая обработка (цементация, азотирование, борирование). Применение обработанной стали.

2. Низкий коэффициент трения между трущимися материалами.

Износостойкие материалы: сплавы на основе олова и свинца (бabbitы), бронзы, латуни, алюминиевые сплавы, серые чугуны, полимеры и пластики, комбинированные материалы.

3. Высокий коэффициент трения, обеспечивающий повышение трения в тормозных механизмах.

Материалы, отвечающие данному свойству: многокомпонентные неметаллические и металлические спеченные материалы. Состав этих материалов.

Инструментальные материалы на основе тугоплавких соединений: твердые сплавы на основе карбида вольфрама, безвольфрамовые твердые сплавы (карбид титана, сплавы карбида титана и ниобия и пр.) и керамика. Преимущества безвольфрамовых сплавов перед вольфрамовыми. Метод нанесения тугоплавких соединений на поверхность лезвийных инструментов – химико-термическая обработка.

Абразивные материалы: алмаз, электрокорунд, карбид кремния, карбид бора и их применение. Зависимость абразивной способности от физико-технических свойств абразива и от свойств обрабатываемого материала.

Органические и биоорганические соединения.

Биохимические процессы в сельскохозяйственном производстве

Аминокислоты и белки. Углеводы. Карбоновые кислоты, жиры и масла. Их роль в живых организмах. Гидролиз жиров. Прогоркание.

Ферментативный гидролиз полисахаридов.

Понятие о биохимических процессах в сельском хозяйстве (спиртовое и молочно-кислое брожение). Технология силосования кормов, переработки молочных продуктов. Кормовые дрожжи. Использо-

вание аммонийного азота как добавки к корму. Пищевая полноценность кормов: белковая, минеральная и витаминная калорийность.

Электротехнические материалы. Полимерные материалы в энергетике и электротехнике. Электрохимические процессы в энергетике и электротехнике. Химия воды и топлива. Охрана окружающей среды

Проводники, полупроводники, сверхпроводники и диэлектрики, их свойства и механизм проводимости. Величина удельного электрического сопротивления и характер его изменения в зависимости от температуры.

Проводники: медь, алюминий, железо;

Сплавы: инвар, хромаль, нихром, константан, манганин, копель, латунь, бронза, алюминиевые сплавы;

Припой: оловянно-свинцовые, оловянно-цинковые и пр.

Полупроводники: бор, углерод, кремний, германий, олово, фосфор, мышьяк, сурьма, сера, селен, теллур, йод; оксиды: ZnO, FeO; сульфиды: ZnS, CdS; карбиды (SiC); органические полупроводники.

Сверхпроводники: низкотемпературная сверхпроводимость (ртуть), среднетемпературная сверхпроводимость (сплавы ниобия), высокотемпературные сверхпроводники: купраты лантана, купраты иттрия-бария.

Диэлектрики: поливинилхлорид, стирол и пр. Химия материалов волоконных волноводов.

Электрохимический способ преобразования химической энергии топлива в электрическую. Химические источники тока. Электрохимические генераторы. Электрохимические преобразователи.

Топливо и его виды: газообразное, жидкое, твердое. Состав топлива и продукты его сгорания. Термодинамика горения топлива. Перспективные топлива.

Вода, ее свойства. Состав природных вод. Жесткость воды. Методы умягчения воды. Технический прогресс и экологические проблемы. Роль химии в экологии. Охрана окружающей среды. Охрана водного бассейна. Характеристика сточных вод. Классификация методов очистки сточных вод. Методы замкнутого водооборота.

Охрана воздушного бассейна. Характеристика вредных выбросов в атмосферу. Методы обезвреживания вредных выбросов. Методы безотходной технологии и их роль в экологии. Водородная энергетика, биогаз.

Электролитические процессы с металлическим (растворимым) анодом

Электролиз с растворимым анодом. Электрохимическая обработка (ЭХО) металлов и сплавов: размерная обработка, анодирование и электрополирование.

Гальванопластика и гальваностегия. Основы гальванических методов нанесения металлических покрытий. Обработка поверхности покрываемого металла. Состав электролита и режимы электрохимического нанесения металлов и сплавов. Цинкование, никелирование, меднение, железнение. Определение толщины покрытия.

Тема 3.1. Общие свойства металлов и сплавов

План:

1. Положение металлов в периодической системе химических элементов.
2. Формы нахождения металлов в природе.
3. Методы получения металлов.
4. Физические свойства металлов.
5. Классификация металлов по физическим свойствам.
6. Агрегатное состояние металлов.
7. Свойства и классификация кристаллических форм металлов.
8. Химические свойства металлов.
9. Твердые растворы замещения и внедрения. Сплавы.
10. Понятие об интерметаллических соединениях.

Научно-теоретический материал

В современной технике роль металлов возросла в связи с тем, что они являются главными конструкционными материалами в машиностроительной и других отраслях промышленности. Широкое применение металлов обусловлено их специфическими свойствами, которые к тому же оказались способными к резким изменениям в сплавах с другими металлами и некоторыми материалами.

Разработаны надежные методы получения сплавов с заданными свойствами. При этом специальная обработка сплавов дает десятки тысяч модификаций самого разнообразного назначения.

Знать их свойства: физические, химические, конструкционные – непременное условие инженерной квалификации.

Положение металлов в периодической системе химических элементов

Из 118 известных к настоящему времени элементов только 22 относятся к неметаллам, большинство же элементов – металлы.

Металлы отличаются от неметаллов физическими, химическими, механическими свойствами. Особенности этих отличий обусловлены элементарным строением простых веществ, вытекающим из числа и типа валентных электронов атомов элементов.

К металлам относят *s*- (кроме водорода и гелия), *d*-, *f*-элементы, а также *p*-элементы, условно располагающиеся в нижней части Периодической системы химических элементов от диагонали, проведенной от бора к астату.

В подавляющем числе простых веществ этих элементов реализуется металлическая связь.

Металлы – простые вещества, атомы которых имеют сравнительно мало электронов на внешней электронной оболочке (главным образом, 1, 2 и 3), способны их отдавать и переходить в положительно заряженные ионы, то есть обладают низкой относительной электроотрицательностью ($OЭО < 2$).

Формы нахождения металлов в природе

Лишь очень немногие металлы встречаются в природе в свободном виде. Они называются самородными (золото, платина, серебро, медь, ртуть). Большинство металлов находится в природе в виде различных соединений с другими элементами (руда).

Из природных соединений металлов наиболее распространены оксиды и соли (табл. 19).

Таблица 19

| Рудные образования | | |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Характер соединений | Химический состав | Название руды |
| Оксиды | Cu_2O Al_2O_3 Fe_2O_3 $Fe_3O_4(FeO \cdot Fe_2O_3)$ $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ MnO_2 | Куприт Корунд Красный железняк Магнитный железняк Бурый железняк Теролозит |

| Характер соединений | Химический состав | Название руды |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Соли: – сульфиды – хлориды – карбонаты | ZnS NaCl CaCO ₃ FeCO ₃ | Цинковая обманка Поваренная соль Известняк Железный шпат |

Получение металлов

Руды почти всегда загрязнены так называемой пустой породой, которая затрудняет выделение металла. Прежде чем из природной руды извлекать металл, ее необходимо освободить от примеси (обогатить).

Существуют несколько методов обогащения руд. Основные из них следующие:

- механический, основанный на различии удельных весов (плотности) руды металла и пустой породы (отмывка руды);
- электромагнитный – извлечение руды с помощью магнита;
- физико-химический (флотация).

Флотационный метод основан на различной смачиваемости поверхности минералов водой.

Тонко измельченную руду обрабатывают водой, к которой добавлено небольшое количество флотационного реагента, усиливающего различие в смачиваемости частиц рудного минерала и пустой породы. Через образовавшуюся смесь энергично продувают воздух; при этом его пузырьки прилипают к зернам тех минералов, которые хуже смачиваются. Эти минералы выносятся вместе с пузырьками воздуха на поверхность и таким образом отделяются от пустой породы.

Процессы извлечения металлов из руд связаны с их восстановлением. Существует целый ряд методов их осуществления (табл. 20).

Процесс получения алюминия электролизом расплава его оксида Al₂O₃ связан с большими энергетическими затратами, так как оксид алюминия (III) имеет очень высокую температуру плавления (2050 °С).

Методы восстановления металлов из руд

| Название метода | Восстановители | Получаемые металлы | Примеры | Экономичность метода |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Карботермия | C, CO | Fe, Cu, Pb, Sn (малоактивные) | $Cu_2O + C = 2Cu + CO$ $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$ | $\Delta_r H > 0$, эндотермический процесс; метод энергоемок |
| Металлотермия | Al, Mg, Na, Ca | Ba, Cr, Mo (тугоплавкие) | $Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$ (алюмотермия) | $\Delta_r H < 0$, экзотермический процесс; метод экономически выгодный |
| Восстановление водородом | H ₂ | Ge (малоактивен) | $GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$ | Применяется в лабораторных условиях |
| Электрохимический: – электролиз растворов солей; – электролиз расплавов | Электрический ток (катодное восстановление) | Mn–Au (II и III зона ряда напряжений металлов) Al, Na, Ca, Mg (щелочные и щелочно-земельные металлы), Al, Ti | $CuSO_4$ К: $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu^0$ расплав Al ₂ O ₃ в криолите Na ₃ AlF ₆ К: $Al^{3+} + 3\bar{e} = Al^0$ | Метод энергоемок ($U = 4,0 - 4,5$ В; $I = 150\ 000$ А) |

Американский ученый Ч. М. Холл и француз П. Эру предложили использовать расплав Al₂O₃ в криолите Na₃AlF₆ (3NaF·AlF₃), что позволило понизить температуру плавления до 950 °С и значительно уменьшить затраты на получение алюминия электрическим способом.

Получение чистых и сверхчистых металлов

Для радиотехники и электротехники зачастую требуются металлы особой степени чистоты. Их получают следующими методами:

1. Перегонка в вакууме, основанная на различии температур кипения металлов и сопровождающих их примесей.

2. Зонная плавка (рис. 43), суть которой сводится к следующему: исходный брусок кладут в специальную лодочку 2 и помещают в кварцевую трубочку 1, заполненную инертным газом.

Вдоль слитка медленно перемещают нагревательный элемент 3, создающий в слитке узкую расплавленную зону, которая по мере продвижения вдоль слитка накапливает (растворяет в себе) часть примесей. Те примеси, которые легче растворяются в твердой фазе, концентрируются в начале бруска 4.

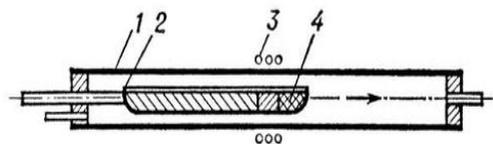


Рис. 43. Схема контейнерной зонной плавки

Операцию повторяют многократно. Метод высокоэффективен.

3. Электролитическое рафинирование (электролиз с растворимым анодом).

4. Термическое разложение летучих соединений.

В качестве примера можно привести карбонильный метод, применяющийся для получения высокочистых никеля и железа. При нагревании металлов в присутствии оксида углерода (II) получают летучие карбонилы:



тетракарбонил никеля



пентакарбонил железа

и отгоняют их. Затем нагревают до более высокой температуры (200 °С). Карбонилы при этом разлагаются с выделением высокочистых металлов.

Физические свойства металлов

Металлы являются главным конструкционным материалом в современной промышленности и технике. Физические свойства

металлов определяют возможность их использования как конструкционных материалов в определенном интервале параметров внешней среды или прилагаемых нагрузок.

Основные физические свойства металлов определяет электронное строение атомов металла как химического элемента и строение кристаллической решетки металла как простого вещества. Кристаллические решетки металлов бывают различной симметрии, но наиболее часто встречаются: объемно-центрированная кубическая (ОЦК), гранецентрированная кубическая (ГЦК) и плотнейшая гексагональная (Г) кристаллические решетки (рис. 44).

Объемно-центрированную кубическую решетку имеют такие металлы как Li, Na, K, V, Cr, Fe (при температурах до 911 °С и от 1329 °С до температуры плавления), Pb, W и пр. Гранецентрированная кубическая – Al, Ca, Fe (при температурах от 911 °С до 1329 °С), Ni, Cu, Ag, Au и пр. Гексагональная характерна для Be, Mg, Cd, Ti, Co, Zn и пр.

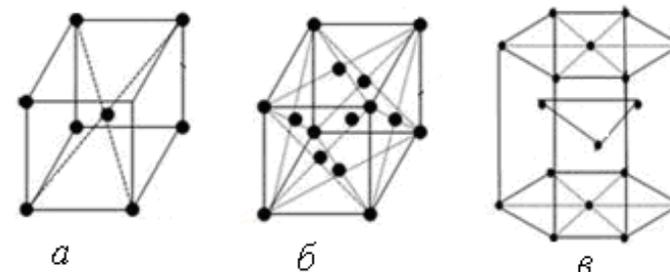


Рис. 44. Виды основных кристаллических решеток металлов: а – объемно-центрированная кубическая; б – гранецентрированная кубическая; в – гексагональная плотноупакованная

Плотность металлов (ρ)

Различают легкие металлы ($\rho < 5 \text{ г/см}^3$) и тяжелые ($\rho > 5 \text{ г/см}^3$). К легким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, Al, Sc, Ti, Y. Самый легкий металл – литий (Li, $\rho_{\text{min}} = 0,53 \text{ г/см}^3$). Легче воды всего 3 металла: Li, Na и K.

К тяжелым металлам относятся большинство металлов, например: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Os и пр. Самый тяжелый металл – осмий (Os, $\rho_{\text{max}} = 22,58 \text{ г/см}^3$).

Температура плавления металлов ($t_{пл}$)

В целом для металлов соблюдается следующая закономерность: $t_{пл}$ (*s*-элементов) < $t_{пл}$ (*p*-элементов) < $t_{пл}$ (*d*-элементов), но встречаются и исключения.

Различают легкоплавкие ($t_{пл} < 1000$ °C) и тугоплавкие ($t_{пл} > 1000$ °C) металлы. К легкоплавким относятся: щелочные, щелочноземельные металлы, Hg, Ga, Cd, Zn, Sn, Pb, Bi, Ag.

Самая низкая температура плавления у ртути ($t_{пл}$ (Hg) = –39 °C).

К тугоплавким металлам относятся W, Os, Re, Ta, Mo и пр. Самая высокая температура плавления, равная 3377 °C, у вольфрама (W).

Электрические свойства металлов

Металлы – проводники I рода. Электропроводность обусловлена наличием в кристаллической решетке относительно свободных электронов. Лучшие проводники Ag, Cu, Au, Al, Cr.

С повышением температуры электропроводность металлов уменьшается, с понижением – возрастает.

При охлаждении до $T = 4$ К некоторые металлы теряют электрическое сопротивление, становятся сверхпроводниками (Sn, Pb, Hg). Сверхпроводники имеют перспективы использования: мощные электродвигатели, сверхмощные электромагниты, линии электропередач почти без потерь, скоростные поезда на магнитной подушке.

Оптические свойства металлов

Металлы непрозрачны; их гладкая поверхность отражает световые лучи, поэтому металлы обладают блеском. Наиболее яркий блеск имеют Ag, Pd, In (используются при изготовлении зеркал, прожекторов).

Большинство металлов серые или белые. Окраска металла обусловлена тем, что металлы неодинаково поглощают лучи различных длин волн. Например, Au, Cs и Cu имеют желтую и красную окраску соответственно, так как поглощают преимущественно лучи коротких длин волн. В высокодисперсном состоянии металлы обычно имеют черный цвет и не блестят.

Все металлы полностью отражают радиоволны.

Механические свойства металлов

Пластичность – способность металла необратимо деформироваться без разрушения. Это свойство обусловлено особенностями строения кристаллической решетки металла. Благодаря пластичности

возможны: ковка, прокатка, волочение (из 1 г золота можно получить нить длиной 3 км), штамповка, прессование. Наиболее пластичны Au, Ag, Pt; хрупки Cr, Bi, Mn.

Твердость также обусловлена строением кристаллической решетки металла. Существует 10-балльная шкала твердости металлов. Наиболее выражена твердость у Cr (8,5 бал.), W (7,5 бал.), Os (7,0 бал.). Самый мягкий металл – Cs (0,2 бал.). У меди и алюминия твердость составляет 3,0 бал., а у железа равна 4,0 бал.

Тепловые свойства металлов

Металлы характеризуются теплопроводностью и теплоемкостью. Переносчиками тепла от нагретых слоев к холодным являются электроны. Наиболее теплопроводный металл имеет и наибольшую электропроводность.

Магнитные свойства металлов

По магнитным свойствам металлы делятся на 3 группы: диамагнитные (немагнитные в магнитном поле) – Cu, Ag, Au, Hg, Cd, Zn; парамагнитные (слабо намагничивающиеся в магнитном поле) – Ti, V, W, Mo, Sc; ферромагнитные (намагничивающиеся даже в слабых магнитных полях, сохраняют остаточный магнетизм) – Fe, Co, Ni и некоторые редкоземельные.

Агрегатное состояние

При комнатной температуре все металлы – твердые, исключение – жидкий металл (ртуть).

Химические свойства металлов

Для металлов характерно наличие слабосвязанных с ядром атома электронов. Это в основном и определяет их химические свойства. Металлы являются донорами электронов. Химически активные металлы – энергичные восстановители. В соединениях их степени окисления всегда положительны. Химические свойства металлов представлены в табл. 21–24.

Оксиды металлов могут быть кислотными, основными или амфотерными. Характер соответствующих оксидов зависит от степени окисления металла (табл. 22). Как видно из данных табл. 22, с увеличением степени окисления металла характер оксида меняется от основного через амфотерный к кислотному, что отражается на характере соответствующих гидроксидов.

Таблица 21

Взаимодействие металлов с простыми веществами

| Простое вещество | Название продукта реакции | Пример реакции |
|----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Сера (S) | Сульфиды | $Zn + S = ZnS$ |
| Хлор (Cl ₂) | Хлориды | $Ni + Cl_2 = NiCl_2$ |
| Бром (Br ₂) | Бромиды | $2Na + Br_2 = 2NaBr$ |
| Иод (I ₂) | Иодиды | $2K + I_2 = 2KI$ |
| Фтор (F ₂) | Фториды | $2Cs + F_2 = 2CsF$ |
| Азот (N ₂) | Нитриды | $4Cr + N_2 = 2Cr_2N$ |
| Водород (H ₂) | Гидриды | $2Na + H_2 = 2NaNH$ |
| Углерод (C) | Карбиды | $Ca + 2C = CaC_2$ |
| Кислород (O ₂) | Оксиды | $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$ |
| Бор (B) | Бориды | $3Mg + 2B = Mg_3B_2$ |

Таблица 22

Зависимость свойств оксидов металлов от степени окисления металла

| Оксиды | CrO | Cr ₂ O ₃ | CrO ₃ |
|------------------------------------|---------------------|------------------------------------------|---------------------------------|
| Степень окисления металла в оксиде | +2 | +3 | +6 |
| Характер оксида | основной | амфотерный | кислотный |
| Гидроксиды | Cr(OH) ₂ | Cr(OH) ₃ HCrO ₂ | H ₂ CrO ₄ |
| Характер гидроксидов | Основание | Амфолит | Кислота |

К воде металлы относятся по-разному (табл. 23). При образовании нерастворимых оснований процесс ограничивается поверхностью металла, не проникая вглубь из-за наличия защитной пленки из соответствующего гидроксида.

Таблица 23

Взаимодействие металлов с водой

| Металлы | Отношение к воде |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Rn, Os | Растворяются без химического взаимодействия |
| Щелочные, щелочноземельные | Химически взаимодействуют с образованием растворимых оснований, например: $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$ |
| Лантаноиды, актиноиды, Be, Cd, Sc, Zn | Химически взаимодействуют с образованием нерастворимых оснований, например: $Be + 2H_2O = Be(OH)_2 + H_2$ |
| Все остальные | Практически не взаимодействуют с водой и не растворяются в ней |

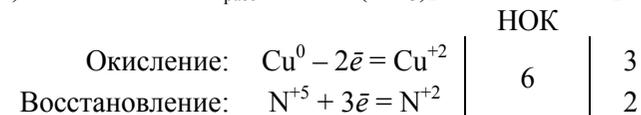
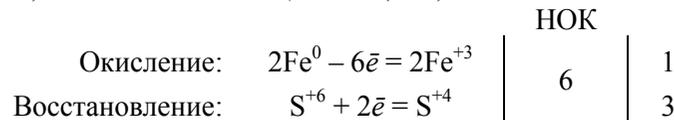
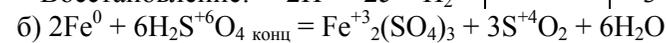
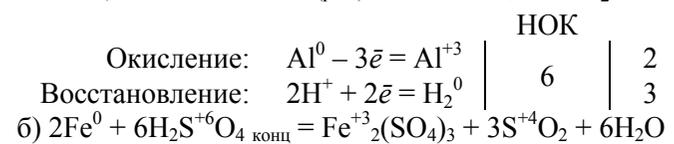
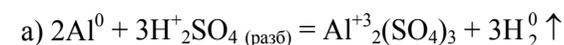
С разбавленной соляной и серной кислотами взаимодействуют лишь металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняя из них водород. Во всех остальных случаях водород никогда не выделяется, даже при взаимодействии с разбавленной азотной кислотой (табл. 24).

Таблица 24

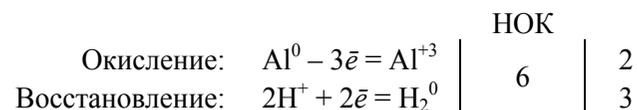
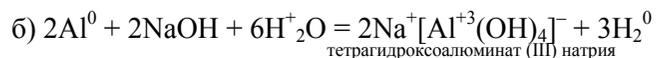
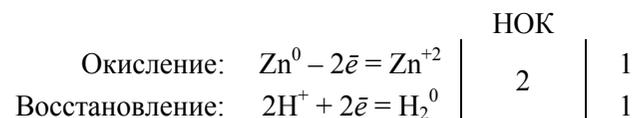
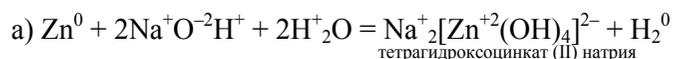
Взаимодействие металлов с кислотами

| Кислоты | Продукты восстановления кислот (металлы-восстановители) |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| H ₂ SO ₄ (разб), HCl | H ₂ (металлы I и II зоны ряда напряжений) |
| H ₂ SO ₄ (конц) | SO ₂ (Cu, Sn, Fe) S (Zn) H ₂ S (Ba, Mg) |
| HNO ₃ (разб) | NO (Fe, Cu) N ₂ (Mg) NH ₄ NO ₃ (Ca) |
| HNO ₃ (конц) | NO ₂ (Cu, Al) N ₂ O (Zn) |

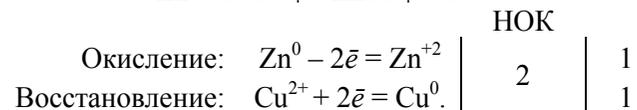
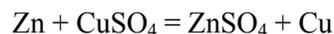
Примеры реакций взаимодействия металлов с кислотами:



Со щелочами взаимодействуют лишь амфотерные металлы с образованием простых или комплексных солей. Напримеры:



Более активные металлы (имеющие меньшее значение электродного потенциала) могут вытеснять менее активные из растворов их солей. Например:



Приведенные реакции являются окислительно-восстановительными.

Твердые растворы. Сплавы

При охлаждении жидких растворов, в частности смешанных металлических расплавов, происходит их затвердевание (кристаллизация). Природа и состав затвердевших систем зависят от отношения друг к другу компонентов, входящих в их состав.

Если кристаллические решетки металлов сходны, они взаимно растворимы не только в расплавленном, но и в твердом состоянии. В этом случае при охлаждении расплавов образуются гомогенные (однородные) твердые системы, стоящие из двух или более компонентов. Такие системы называются *твердыми растворами*. Различают два вида твердых растворов:

- твердые растворы замещения,
- твердые растворы внедрения.

Если структурные частицы (атомы, ионы, молекулы) веществ, входящие в твердый раствор, близки по параметрам (размерам

и электроотрицательности), они могут замещать друг друга в узлах кристаллической решетки. Получаются твердые растворы замещения. Примером твердого раствора замещения является сплав меди с никелем.

В твердых растворах внедрения структурные частицы одного вещества располагаются в пустотах (междоузлиях) кристаллической решетки твердого растворителя, например, раствор углерода в γ -модификации кристаллического железа.

Твердые растворы обладают целым рядом ценных свойств, которые обуславливают широкое применение их в технике. Так, твердые растворы металлов (металлические сплавы) обладают большей твердостью и меньшей электропроводностью, чем чистые металлы, отличаются по температуре плавления, коррозионной стойкости и другим свойствам.

Структура сплавов изучается различными методами: с помощью микроскопа, рентгеновских лучей и физико-химическим методом.

Металлы взаимодействуют друг с другом с образованием так называемых *интерметаллических соединений*. Так, при сплавлении магния и кальция образуется интерметаллическое соединение состава Mg_4Ca_3 .

Тема 3.2. Органические соединения. Органические полимерные материалы

План:

1. Классификация органических соединений:
 - по структуре молекулярного скелета;
 - в зависимости от характера связей;
 - по наличию функциональных групп.
2. Номенклатура органических соединений:
 - алканы,
 - алкены, алкадиены,
 - алкины,
 - карбо- и гетероциклические углеводороды.
3. Теория химического строения органических соединений
А. М. Бутлерова.
4. Понятие об органических полимерах:
 - реакции полимеризации;
 - полимеры, получаемые реакцией полимеризации;

- реакции поликонденсации;
- полимеры, получаемые реакцией поликонденсации;
- конструкционные пластмассы и их составные части.

5. Физико-механические свойства полимеров:

- стереоизомерия;
- три физических состояния полимеров;
- отношение к нагреванию;
- понятие о релаксационных явлениях в полимерах.

6. Синтетические волокна, пленочные материалы, поверхностные покрытия и клеи (адгезивы) на их основе.

Научно-теоретический материал

Значение органических соединений и высокомолекулярных соединений необычайно велико. Они составляют пищу людей и животных, служат сырьем для промышленности, используются как топливо и смазочные материалы, красители, синтетические моющие вещества, хладагенты, консерванты, лекарства и пр. Многие органические продукты играют важную роль в современном сельском хозяйстве: гербициды уничтожают сорняки, инсектициды и фунгициды помогают бороться с вредными насекомыми и грибковыми заболеваниями, дефолианты ускоряют опадание листьев, десиканты способствуют высушиванию растений на корню. Некоторые органические вещества применяются в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных культур, способствуя интенсификации сельскохозяйственного производства.

Ряд синтетических органических соединений с успехом используются в качестве кормовых добавок, восполняющих белковую недостаточность кормов (премиксов). Для составления полноценных кормовых рационов в них необходимо включать продукты, содержащие незаменимые аминокислоты (валин, лизин, лейцин, изолейцин, метионин, треонин, триптофан, фенилаланин), микроэлементы и витамины, обеспечивающие нормальную ферментативную деятельность. Все эти добавки органического происхождения.

Низкомолекулярные органические кислоты используются как химические консерванты кормов. Силосование и сенажирование в присутствии таких добавок приводит к улучшению качества кормов и повышению степени их сохранности. Так, при заготовке силоса из кукурузы химические консерванты позволяют сохранить до

80 % сахара, содержащегося в зеленой массе. Силосование и сенажирование кормов, утилизация органических удобрений (навоз) могут сопровождаться различного рода брожениями аэробного и анаэробного характера – молочнокислое, маслянокислое, уксуснокислое, спиртовое и пр. Все эти процессы связаны с превращением органических веществ.

Интерес представляют галогенопроизводные углеводородов, в частности газ фреон (CCl_2F_2), используемый в качестве хладагента в холодильных установках.

Органическая химия является поставщиком различного вида топлив и смазочных материалов. Для оценки детонационных свойств бензинов (октановое число) применяется смесь изооктана с нормальным гептаном. Повышение октанового числа положительно сказывается на экономии топлива. Так, повышение октанового числа с 72 до 95 дает экономию топлива до 12 %. Иные требования предъявляются к дизельному топливу. Здесь большую роль играет «способность к воспламенению», и качество топлива определяется цетановым числом. Максимальное цетановое число, равное 100, имеет *n*-цетан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$.

Хорошая смачиваемость металла маслом достигается с помощью маслорастворимых органических соединений, содержащих фосфор и серу. В состав смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) входят поверхностно-активные вещества (ПАВ), относящиеся к различным классам органических соединений (спирты, кислоты, амины и пр.).

Органические полимерные материалы широко применяются: из них изготавливают детали машин, пленки, клеи, конструкционные пластмассы; с помощью реакций полимеризации и поликонденсации получают полимерные материалы с определенным набором физико-механических свойств (термопластичные и термореактивные), простые и сложные пластмассы, используемые как диэлектрики и полупроводники.

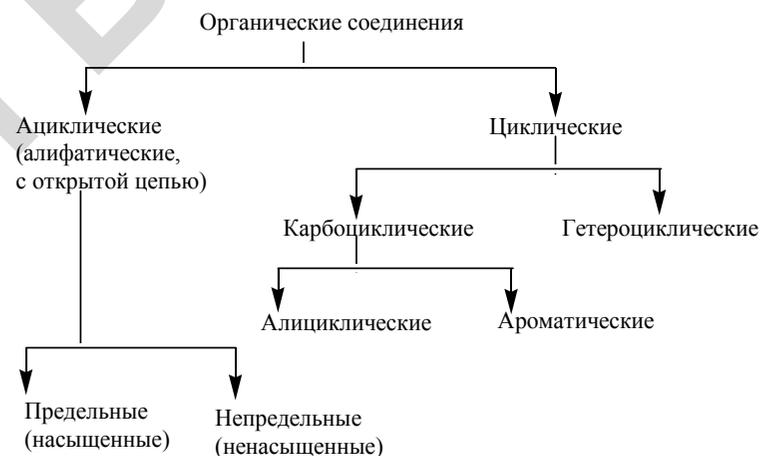
Полимеры и пластмассы на их основе являются ценными заменителями многих природных материалов, а в ряде случаев и превосходят их по физико-механическим свойствам. Полиамиды широко используются в машиностроении (вместо цветных металлов) для изготовления антифрикционных изделий, работающих на контактный износ и трение: подшипники скольжения, элементы шарнирных сочленений, части ходовых винтов, различных ползунков, шестерен и т. п. Основными преимуществами полиамидных подшипников являются: небольшой вес, бесшумность работы, возможность эксплуатации без

Классификация и номенклатура органических соединений

Основой органических соединений являются углеводороды (УВ) – вещества, содержащие только два элемента: углерод и водород. Более сложные органические вещества можно рассматривать как их производные.

По характеру углеродного скелета углеводороды можно разделить на две основные группы:

1. Ациклические (алифатические) – соединения с открытой (незамкнутой) цепью из атомов углерода.
2. Циклические – соединения с замкнутой углеродной цепью.



В зависимости от характера связей между атомами (одинарные, двойные, тройные) в каждой из указанных групп могут быть углеводороды *предельные*, содержащие только одинарные связи, и *непредельные*, у которых наряду с одинарными имеются кратные (двойные, тройные) связи.

В основе классификации органических соединений может лежать и характер функциональной группы. Каждой из них отвечает определенный класс соединения (табл. 25).

В общем виде формулу функционального производного углеводорода можно представить как R–X, где X – функциональная группа, а R – остаток углеводорода, из которого образовано производное.

смазки, способность работать в воде, углеводородах и растворах щелочей, низкий коэффициент трения, большая прочность и устойчивость к абразивному действию твердых частиц.

Синтетические клеи склеивают разнородные поверхности, ими покрывают металлы, защищая от коррозии. При этом заметно снижается себестоимость таких изделий – металлопласт почти в 10 раз дешевле нержавеющей стали.

Маслообразные кремнийорганические полимеры (полиорганосилоксаны) используются в качестве низко- и высокотемпературных смазок (70–200 °С). Добавки полиизобутилена или полимеров на основе додецилметакрила обеспечивают равномерное изменение вязкости масел в широком интервале температур.

Для очистки всех видов сточных вод сельскохозяйственного производства от любых органических и неорганических компонентов используются полимерные мембраны и ионообменные смолы.

Полимерные пленки (полиэтиленовые, полипропиленовые, полистирольные, поливинилхлоридные) применяются не только для хранения силоса и сенажа, но и для теплиц в качестве укрытия растений, а также как хороший упаковочный материал.

Процессы приготовления кормов химико-биологическими методами нуждаются в химически стойкой полимерной посуде и оборудовании, кранах, клапанах и пр.

Широкое применение органические полимерные материалы получили в качестве электроизоляционных материалов (полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен, полистирол, поливинилхлорид и др.) и полупроводников (полиацетилен). Полимерные полупроводники вызывают большой интерес в связи с возможностью сочетания полупроводниковых свойств с хорошими технологическими показателями (легкость, образование пленок, волокон и т. д.). На их основе создаются терморезисторы, тензодатчики и другие детали приборов.

Объектами изучения в органической химии являются соединения, в которых главным элементом является углерод, обладающий уникальной способностью образовывать устойчивые цепочки из большого числа атомов. Этим объясняется многочисленность органических веществ. В настоящее время известно более 6 млн органических соединений. Ежегодно химики обнаруживают в природе или синтезируют в лабораториях тысячи новых органических веществ.

Таблица 25

Классификация органических соединений по функциональным группам

| Функциональная группа | Название функциональной группы | Класс органического соединения |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| -F, -Cl, -Br, -I | Галогенид-ион | Галогенопроизводные углеводородов |
| -OH | Гидроксильная группа | Спирты |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—H} \end{array}$ | Карбонильная группа | Альдегиды |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$ | Карбоксильная группа | Карбоновые кислоты |
| -NH ₂ | Аминогруппа | Амины |
| -NO ₂ | Нитрогруппа | Нитросоединения |
| -SO ₃ H | Сульфогруппа | Сульфосоединения |

Если в молекуле соединения имеется одна функциональная группа, его называют *монофункциональным*. При наличии нескольких одинаковых групп используются умножительные приставки ди-, три-, тетра- и т. д.

Существуют три типа номенклатуры:

1. *Эмпирическая* (тривиальная) объединяет случайные, исторически сложившиеся названия. Она весьма распространена. Например: ацетон (CH₃COCH₃), ацетилен (HC ≡ CH), этилен (CH₂ = CH₂),

изопрен $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ и пр.

2. *Рациональная* номенклатура, учитывающая структуру соединения.

Например, триметилметан: $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

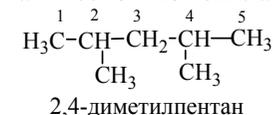
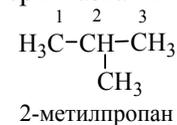
3. *Систематическая* (женевская) – общепринятая. Согласно этой номенклатуре нумеруется наиболее длинная углеродная цепь. Нумерация начинается со стороны атомов, расположенных ближе к заместителям (углеводородный радикал или функциональная группа) или неопределённым связям. Углеводородные остатки (алкильные группы) образуют свое название от соответствующего алкана с заменой суффикса «-ан» на суффикс «-ил» (табл. 26).

Таблица 26

Углеводороды и углеводородные остатки

| Углеводород и его название | Углеводородные остатки | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| | Формула | Тривиальное название | Характер радикала |
| C _n H _{2n+2} (R-H) Алкан | C _n H _{2n+1} - (R-) | Алкил | |
| CH ₄ метан | CH ₃ - | Метил | |
| CH ₃ -CH ₂ этан | CH ₃ -CH ₂ - | Этил | первичный |
| CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ пропан | $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ | Пропил Изопропил (втор-пропил) | первичный вторичный |
| CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ Бутан | $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ | Бутил Втор-бутил | первичный вторичный |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ изобутан | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | Изобутил Трет-бутил | первичный третичный |
| CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃ Пентан | CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ - | <i>n</i> -пентил (<i>n</i> -амил) | первичный |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ изопентан | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | Изопентил (изоамил) | первичный |
| C _n H _{2n} алкен CH ₂ =CH ₂ Этилен | C _n H _{2n-1} CH ₂ =CH- | Алкенил Винил | |
| CH ₂ =CH-CH ₃ пропилен | CH ₂ =CH-CH ₂ - | Аллил | первичный |
| C _n H _{2n-6} арен C ₆ H ₆ бензол | C _n H _{2n-5} -  | Арил Фенил | |

Примеры названия алканов по систематической номенклатуре:



Предельные углеводороды алифатического ряда.

Изомерия углеродной цепи

Предельные алифатические углеводороды (парафины) образуют ряд соединений, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на одну метиленовую ($-\text{CH}_2-$) группу (табл. 27). Такой ряд соединений называется гомологическим, а метиленовая группа – гомологической разностью. Общая формула гомологического ряда предельных алифатических углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, название – *алканы*.

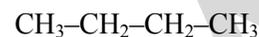
Таблица 27

Номенклатура и свойства предельных углеводородов алифатического ряда с нормальной (неразветвленной) цепью

| Молекулярная формула | Название | $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ | Агрегатное состояние |
|------------------------------|------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| CH_4 | Метан | -182,5 | -161,5 | г |
| C_2H_6 | Этан | -182,8 | -88,6 | г |
| C_3H_8 | Пропан | -187,6 | -42,1 | г |
| C_4H_{10} | Бутан | -138,4 | -0,5 | г |
| C_5H_{12} | Пентан | -129,7 | 36,1 | ж |
| C_6H_{14} | Гексан | -95,3 | 68,7 | ж |
| C_7H_{16} | Гептан | -90,6 | 98,4 | ж |
| C_8H_{18} | Октан | -56,8 | 125,7 | ж |
| C_9H_{20} | Нонан | -53,5 | 150,8 | ж |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ | Декан | -29,7 | 174,1 | ж |
| $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ | Ундекан | -26,6 | 196,0 | ж |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ | Додекан | -12,0 | 215,0 | ж |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ | Гексадекан | 18,0 | 287,1 | ж |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ | Гептадекан | 21,9 | 303,0 | т |
| $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ | Эйкозан | 36,8 | 342,7 | т |

Четыре первых члена этого гомологического ряда имеют эмпирическое название. В остальных случаях к латинскому или греческому числительному добавляется суффикс «-ан». Для предельных алифатических углеводородов характерна некоторая общность физических и химических свойств. Но их свойства (температура плавления и кипения, агрегатное состояние), как видно из данных табл. 27, меняются в зависимости от количественного состава. В результате, четыре первых члена ряда – газообразные вещества, от C_5H_{12} до $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ – жидкости, а от $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ и выше – твердые вещества.

Для алканов, содержащих четыре и более атомов углерода, возможно разветвление углеродной цепи. Так, для бутана (C_4H_{10}) характерны два изомера, отличающиеся по свойствам:



n-бутан

$$t_{\text{пл}} = -138,4 ^\circ\text{C},$$

$$t_{\text{кип}} = -0,5 ^\circ\text{C}$$



2-метилпропан (изобутан)

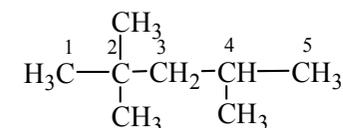
$$t_{\text{пл}} = -159,6 ^\circ\text{C},$$

$$t_{\text{кип}} = -11,7 ^\circ\text{C}$$

Соединения, обладающие одинаковой молекулярной формулой, но различной структурой, называются *изомерами* и отличаются по своим свойствам.

Для гомологического ряда предельных алифатических углеводородов характерен лишь один вид изомерии – изомерия углеродной цепи. Число возможных изомеров алкана быстро возрастает с числом входящих в него атомов углерода. Так, бутан имеет два изомера, октан (C_8H_{18}) – 18, а декан ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) – 75 изомеров.

Алканы с числом атомов углерода от 5 до 12 входят в состав бензинов. Основной поставщик жидкого горючего для двигателей внутреннего сгорания – нефть. Один из изомеров октана – 2,2,4-триметилпентан (изооктан):



в смеси с нормальным гептаном (C_7H_{16}) применяется для оценки детонационных свойств бензинов (октановое число).

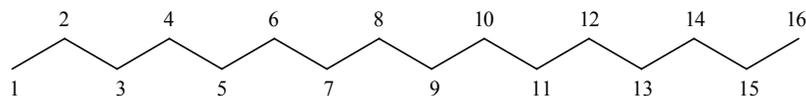
Детонация проявляется в виде «стука», вибрации, вызванных несинхронностью взрывных процессов (ударная волна опережает взрывную).

Для чистого изооктана октановое число принимается равным 100, для *n*-гептана – 0. Октановое число бензина выражается процентным содержанием изооктана в такой смеси с гептаном, которая по детонационным свойствам соответствует изучаемому бензину.

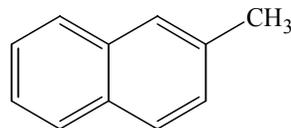
Например, бензин с октановым числом 80 имеет те же детонационные свойства, что и смесь из 80 частей изооктана и 20 частей

n-гептана. С целью улучшения октанового числа к смеси углеводородов добавляют антидетонационные присадки. Они помогают управлять скоростью горения бензина. В качестве таковых чаще всего используют металлорганические соединения типа тетраэтилсвинца $(C_2H_5)_4Pb$ или тетраметилсвинца $(CH_3)_4Pb$. Добавка одного из этих соединений в количестве 2–3 см³ на 3,8 л бензина повышает его октановое число на 10–15 единиц. Однако применение соединений свинца в качестве антидетонационных присадок в настоящее время резко сократилось из-за вреда, наносимого окружающей среде. Свинец и его соединения весьма токсичны, и выброс их в атмосферу с выхлопными газами создает угрозу здоровью человека и животных.

Иные требования предъявляются к дизельному топливу. Здесь большую роль играет способность к воспламенению. Максимальное цетановое число, равное 100, обнаруживает *n*-цетан (гексадекан $C_{16}H_{34}$):



Эталон наиболее плохого дизельного топлива – метилнафталин, цетановое число которого принимается равным нулю:



Для повышения способности дизельного топлива к воспламенению добавляют органические нитросоединения в качестве так называемых ускорителей зажигания.

Нежелательно присутствие высших нормальных парафинов в высококачественных смазочных маслах, так как при низких температурах они выкристаллизовываются и вызывают загустение масел.

Галогеносодержащие производные предельных алифатических углеводородов, например, газ – фреон (CF_2Cl_2 – дихлордифторметан), используются в качестве хладагентов в холодильных установках.

Непредельные углеводороды алифатического ряда.

Виды изомерии. Природа химической связи

Непредельные углеводороды могут содержать одну или несколько непредельных (двойных или тройных) связей. Они образуют несколько гомологических рядов.

Соединения с одной двойной связью называются этиленовыми (олефины), так как их родоначальником (табл. 28) является этилен (этен). Общая формула гомологического ряда олефинов C_nH_{2n} , название – *алкены*. В этом ряду также прослеживается закон перехода количества в качество.

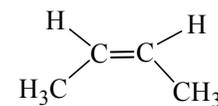
Таблица 28

Углеводороды ряда алкенов и их свойства

| Молекулярная формула | Сокращенная структурная формула | Название | $t_{пл}, ^\circ C$ | $t_{кип}, ^\circ C$ |
|----------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------|---------------------|
| C_2H_4 | $CH_2=CH_2$ | Этен (этилен) | -169,5 | -103,8 |
| C_3H_6 | $CH_2=CH-CH_3$ | Пропен | -185,3 | -47,8 |
| C_4H_8 | $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ | Бутен-1 (<i>n</i> -бутен) | -185,4 | -6,3 |
| C_4H_8 | $H_2C=C(CH_3)-CH_3$ | 2-метилпропен (изобутен) | -140,4 | -16,9 |
| C_4H_8 | $CH_3-CH=CH-CH_3$ | Бутен-2 | -139,9 | 3,7 |
| C_5H_{10} | $CH_2=CH-(CH_2)_2-CH_3$ | Пентен-1 | -165,2 | 30,5 |

Для алкенов (табл. 28) характерна не только изомерия углеродной цепи (бутен-1 и 2-метилпропен), но и изомерия положения двойной связи (бутен-1 и бутен-2).

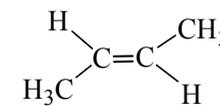
Кроме того, бутен-2 имеет два изомера, отличающиеся друг от друга пространственным размещением заместителей относительно двойной связи:



цис-2-бутен

$t_{кип} = 3,5 ^\circ C$

$t_{пл} = -138,9 ^\circ C$



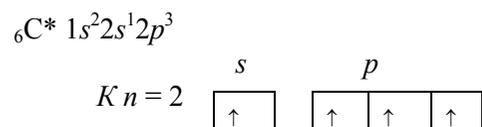
транс-2-бутен

$t_{кип} = 0,9 ^\circ C$

$t_{пл} = -105,5 ^\circ C$

Существование подобных (геометрических) изомеров обусловлено особенностями двойных связей между атомами углерода. Эти связи являются неравноценными. Двойная углерод-углеродная связь включает σ - и π -составляющие.

Атом углерода в возбужденном состоянии имеет 4 валентных (неспаренных) электрона. Один из них находится на $2s$ -подуровне и три на $2p$ -подуровне.



При образовании молекулы этилена происходит смешивание одной $2s$ - и двух $2p$ -орбиталей – sp^2 -гибридизация (см. рис. 13).

Одна p -орбиталь остается «чистой» (негибридизированной). Три гибридных орбитали (деформированные восьмерки) каждого из атомов углерода в молекуле этилена участвуют в образовании трех σ -связей. Таким образом, в молекуле этилена 5 σ -связей (четыре C–H и одна C–C). Все они расположены в одной плоскости под углом 120° .

За счет перекрытия двух «чистых» (негибридизированных) p -орбиталей в плоскости, перпендикулярной той, в которой располагаются σ -связи, образуется одна π -связь (рис. 45). Для разрыва σ -связи необходимо затратить 348 кДж/моль, а для разрыва π -связи – 272 кДж/моль.

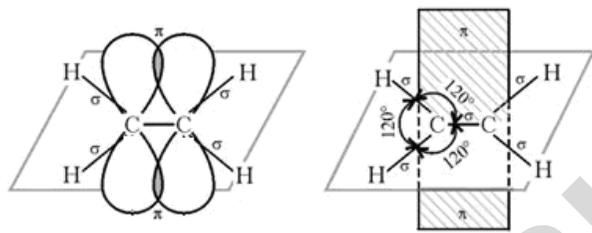


Рис. 45. Схема образования связей в молекуле этилена

Менее прочной оказывается π -связь, так как участки перекрытия p -облаков малы и не лежат на линии, соединяющей ядра атомов углерода (удалены на большое расстояние от центров ядер атомов). Этим объясняется высокая реакционная способность алкенов (непредельных УВ). Для них характерны реакции присоединения галогенов, водорода, кислорода и других элементов по месту разрыва кратных связей, а так же реакции полимеризации.

Углеводороды, содержащие две двойные связи, образуют гомологический ряд диолефинов (табл. 29). Их состав отвечает формуле C_nH_{2n-2} . Название – алкадиены. Углеводороды с одной тройной связью образуют гомологический ряд ацетиленовых, отвечающих по составу формуле C_nH_{2n-2} ; общее название – алкины. Например: C_2H_2 или структурная формула $HC\equiv CH$ – ацетилен (этин); C_3H_4 или $HC\equiv C-CH_3$ – пропин.

Таблица 29

Номенклатура и изомерия алкадиенов

| Молекулярная формула | Сокращенная структурная формула | Название | Тип изомерии |
|----------------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------|
| C_3H_4 | $CH_2=C=CH_2$ | Пропадиен | Нет изомеров |
| C_4H_6 | $CH_2=C=CH-CH_3$ | Бутадиен-1,2 | Изомерия положения двойных связей (кумулятивные связи) |
| C_4H_6 | $CH_2=CH-CH=CH_2$ | Бутадиен-1,3 | Изомерия положения двойных связей (сопряженные связи) |
| C_5H_8 | $CH_2=C=CH-CH_2-CH_3$ | Пентадиен-1,2 | Изомерия положения двойных связей (кумулятивные связи) |
| C_5H_8 | $CH_2=CH-CH=CH-CH_3$ | Пентадиен-1,3 | Изомерия положения двойных связей (сопряженные связи) |
| C_5H_8 | $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ | Пентадиен-1,4 | Изомерия положения двойных связей (изолированные связи) |
| C_5H_8 | $H_2C=C(CH_3)-CH=CH_2$ | 2-метил-бутадиен-1,3 | Изомерия углеродной цепи |

Для алкинов характерна изомерия положения кратной связи и изомерия углеродной цепи.

Карбо- и гетероциклические углеводороды

Циклические углеводороды подразделяются на две группы:

а) *алициклические* (предельные и непредельные), б) *ароматические*. Наиболее прочны и распространены пяти- и шестичленные циклы (табл. 30). Алициклические соединения близки по свойствам к соединениям с открытой цепью.

Ароматические выделены в особую группу в связи с особенностями шестичленного цикла, содержащего три сопряженные двойные связи, или пятичленного – с двумя сопряженными двойными связями. Такие соединения следовало бы отнести к непредельным, но от последних они сильно отличаются по свойствам. Так, бензол, отвечающий формуле C_nH_{2n-6} и содержащий три непредельных связи, в обычной среде не обесцвечивает бромную воду, то есть не вступает в реакции присоединения, характерные для непредельных соединений. Напротив, в присутствии катализаторов бензол и его производные более склонны к реакциям замещения, свойственным предельным углеводородам.

Таблица 30

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------|
| C_6H_6 |  | Бензол | Ароматические |
| C_7H_8 |  | Метилбензол (толуол) | Ароматические |
| C_4H_4O |  | Фуран | Гетероциклические |
| C_5H_5N |  | Пиридин | Гетероциклические |

Классификация органических соединений по функциональным группам представлена в табл. 31.

Таблица 31

Основные классы органических соединений и их номенклатура

| Гомологический ряд, класс, общая формула | Отдельные представители | | |
|------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| | Формула | Название | |
| | | тривиальное | по систематической номенклатуре |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Спирты $R-OH$ | CH_3OH | метиловый | Метанол |
| | CH_3-CH_2OH | этиловый | Этанол |
| | $CH_3-CH_2-CH_2OH$ | пропиловый | Пропанол-1 |
| | $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$ | <i>n</i> -бутиловый | Бутанол-1 |
| Двухатомный спирт | $\begin{array}{c} CH_2OH \\ \\ CH_2OH \end{array}$ | Этиленгликоль | Этандиол-1, 2 |

Структура и номенклатура карбо- и гетероциклических углеводородов

| Молекулярная формула | Схематическая запись | Название | Группа |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| C_5H_{10} |  | Циклопентан | Алициклические (предельные) |
| C_6H_{12} |  | Циклогексан | Алициклические (предельные) |
| C_5H_8 |  | Циклопентен | Алициклические (непредельные) |
| C_6H_8 |  | Циклогексадиен-1,3 | Алициклические (непредельные) |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------|
| Альдегиды $R-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$ | HCHO CH ₃ CHO | Формальдегид Ацетальдегид | Метаналь Этаналь |
| Кетоны $R-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} \end{matrix}$ | H ₃ C-C(=O)-CH ₃ | Ацетон | Диметилкетон |
| Кислоты $R-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$ | HCOOH | муравьиная | метановая |
| | CH ₃ COOH | уксусная | этановая |
| | CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH | масляная | бутановая |
| | CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH | капроновая | гексановая |
| | H ₂ N-(CH ₂) ₅ -COOH | амино капроновая | |
| Высшие жирные кислоты | CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH (C ₁₅ H ₃₁ COOH) | пальмитиновая | гексадекановая |
| | CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH (C ₁₇ H ₃₅ COOH) | стеариновая | октадекановая |
| Двухосновные предельные кислоты | HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH | адипиновая | гександиеновая кислота |
| Непредельные кислоты | CH ₂ =CH-COOH | акриловая | пропеновая |
| Оксикислоты | HO-CH ₂ -COOH | гликолевая | 1-оксиэтановая |
| | $CH_3-CH \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} -COOH$ | молочная | 2-окси- пропановая |
| Амины R-NH ₂ | CH ₃ NH ₂ | | Метиламин |
| Диамины H ₂ N-R-NH ₂ | H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ | Гексаметилендиамин | |
| Сложные эфиры $R-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR}_1 \end{matrix}$ | CH ₂ =CH-C(=O)OCH ₃ | метилвый эфир акриловой кислоты | Метилакрилат |
| Нитро- соединения R-NO ₂ | CH ₃ -NO ₂ | | Нитрометан |

Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова

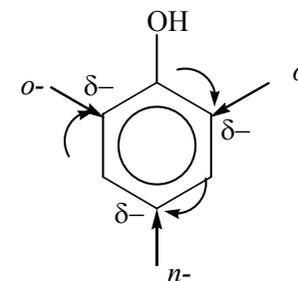
Великий русский химик А. М. Бутлеров обобщил накопленный в органической химии практический и теоретический материал и создал в 1858–1861 гг. теорию химического строения органических веществ. Впоследствии эта теория была дополнена работами Н. Д. Зелинского, В. В. Марковникова, А. М. Зайцева, М. И. Коновалова, Е. Е. Вагнера, А. Е. Фаворского и др.

Теория А. М. Бутлерова может быть сведена к четырем основным положениям.

1. Для каждого химического соединения характерен строго определенный состав и структура.

2. Атомы и группы атомов в молекулах оказывают друг на друга взаимное влияние.

Это положение можно пояснить на конкретном примере. В молекуле бензола, например, все атомы водорода равноценны, чего нельзя сказать в отношении фенола – продукта замещения одного атома водорода в бензоле гидроксильной группой:



Три атома водорода в молекуле фенола (в *орто*-(*o*-), и *пара*-(*n*-)положениях) оказываются более реакционноспособными за счет влияния спиртовой электронодонорной (–OH) группы, передающей в бензольное ядро электроны, что приводит к увеличению электронной плотности в *o*-, и *n*-положениях. Избыточная электронная плотность в этих местах обозначается (δ–), атомы водорода в этих участках наиболее подвижны (реакционноспособны).

Кроме того, фенол относится к спиртам и одновременно проявляет слабокислотные свойства (карболовая кислота). Кислотные свойства фенола обусловлены влиянием бензольного кольца на гидроксильную группу.

3. Физические и химические свойства органических веществ зависят от последовательности соединения атомов друг с другом.

Так, атомы, входящие в состав вещества с общей формулой C_2H_6O , можно расположить по-разному и получить соединения, относящиеся к различным классам веществ по свойствам:

CH_3-O-CH_3
диметиловый эфир
(простой эфир),
 $t_{кип} = -24\text{ }^\circ C$ (газ),
не реагирует с натрием;

CH_3-CH_2-OH
этанол
(спирт),
 $t_{кип} = +78\text{ }^\circ C$ (жидкость),
реагирует с натрием.

Это положение объясняет также возможность существования изомеров.

4. По структуре органического соединения можно судить о его свойствах и, наоборот, зная свойства, можно судить о его структуре.

Теория строения сыграла большую роль в развитии органической химии. Она не только позволила привести в систему и объяснить накопленные знания о структуре органических соединений, но и предоставила возможность научного предвидения.

Органические полимерные материалы

Органические полимерные материалы имеют широкую сферу применения. Из них изготавливают детали машин, пленки, клеи, конструкционные пластмассы. Полимеры и пластические массы на их основе являются ценными заменителями многих природных материалов (металлов, дерева, кожи, клеев и пр.) и находят широкое применение в промышленности и сельском хозяйстве.

Из органических синтетических полимерных материалов наибольшее распространение получили каучуки, пластмассы и искусственные волокна.

Давно известен «оранжерейный» эффект (способность аккумулировать тепло) полимерных пленок: температура почвы, покрытой в полевых условиях пленкой, поднимается выше, чем в парниках со стеклянным укрытием, что заметно ускоряет созревание овощей. Пленочные материалы незаменимы для укрытия посевов овощных культур: они обладают достаточной механической прочностью, стойки к действию атмосферных осадков (дождь, туман, снег) и не боятся заморозков.

В отличие от силикатного стекла, полиэтиленовая, полиамидная и другие пленки пропускают УФ-лучи и необычайно легки, что предопределяет предпочтительное использование их для покрытия парников и теплиц вместо обычного стекла.

Так как пленочные материалы не пропускают влаги, их используют для хранения силоса, который быстро портится и теряет свои кормовые качества при попадании влаги.

Из пластмасс изготавливают бидоны, доильные аппараты, приспособления для хранения зерна и разнообразные трубы. Подсчитано, что использование полимерных материалов на 15–20 % повышает производительность труда в мелиоративном хозяйстве.

Для изготовления целого ряда деталей сельскохозяйственных машин вместо металлов используются пластмассы, что дает значительный экономический эффект. В сельском хозяйстве находят применение полимерные мембраны для очистки сточных вод от органических и неорганических компонентов, полиэтиленовые и полипропиленовые сетки, высокопрочные ленты и шпагаты для упаковки продуктов и т. п.

Процессы приготовления кормов химико-биологическими методами нуждаются в химически стойкой полимерной посуде и оборудовании.

Высокопротеиновые добавки к кормам представляют собой природные органические полимеры.

В электротехнике широкое применение находят электроизоляционные материалы (диэлектрики) на основе полиэтилена, полипропилена, полистирола, политетрафторэтилена, хлоропренового каучука, полимерные припои (полиэтилен) и органические полимерные полупроводники (полиацетилен). Последние вызывают большой интерес в связи с возможностью сочетания полупроводниковых свойств с хорошими технологическими показателями (легкость, образование пленок, волокон и пр.). На их основе создаются терморезисторы, тензодатчики и другие детали приборов.

Широкое применение получили клеи БФ. Они представляют собой спиртовые растворы резольной фенолформальдегидной смолы, совмещенной с поливинилбутиралем. Синтетические клеи дают возможность соединять древесные материалы с пластмассами, склеивать металлические конструкции и железобетон, покрывать металлы полимерной пленкой, защищающей их от коррозии. При этом заметно снижается себестоимость таких изделий: металлопласт почти в 10 раз дешевле нержавеющей стали.

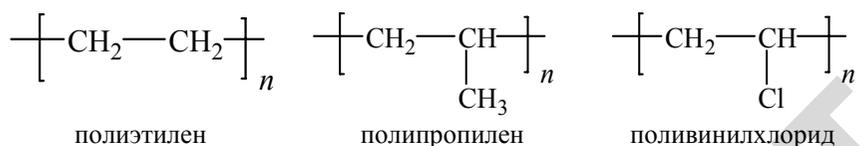
В подъемно-транспортных машинах синтетические полимерные материалы используются в передаточных приспособлениях (ленточные конвейеры, трубопроводы для передачи смазки и охлаждающих жидкостей).

Полиамиды широко применяются в машиностроении вместо цветных металлов для изготовления антифрикционных изделий, работающих на контактный износ и трение: подшипников скольжения, элементов шарнирных сочленений, частей ходовых винтов различного рода ползунков. Основными преимуществами полиамидных подшипников являются небольшой вес, бесшумность работы, возможность эксплуатации без смазки, способность работать в водных и углеводородных средах, в растворах щелочей, низкий коэффициент трения, большая прочность и устойчивость к абразивному действию твердых частиц.

Понятие об органических полимерах

Полимерами называются соединения, молекулы которых состоят из большого числа периодически повторяющихся фрагментов, соединенных химическими связями в длинные цепи, и имеющие большую молекулярную массу.

Для изображения полимеров используют суммарные формулы типа:



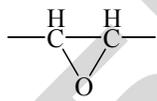
Число элементарных звеньев в макромолекуле полимера (n) является одной из главных его характеристик и называется *степенью полимеризации*.

Получают полимеры двумя способами: реакциями полимеризации и поликонденсации.

Реакции полимеризации

Полимеризация – это процесс соединения небольших молекул мономера в большую молекулу (макромолекулу) полимера за счет разрыва кратных (двойных или тройных) связей, не сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных продуктов.

Следовательно, к реакциям полимеризации способны соединения, содержащие группировки с одной или несколькими кратными связями:

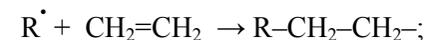
| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $-\text{C}=\text{C}-$ | Двойная углерод-углеродная связь. Ее содержат винильные соединения типа $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ |
| $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ | Диеновая группировка (с двумя сопряженными двойными связями) содержащаяся, например, в дивиниле (бутадиен-1,3): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| $-\text{C}\equiv\text{C}-$ | Тройная связь, содержащаяся в ацетилене $\text{HC}\equiv\text{CH}$ и его производных |
|  | Эпоксидная группировка, характерная для оксида этилена и его производных, а также другие группировки, в которых возможно раскрытие кратных связей или циклов |

Реакции полимеризации часто протекают по радикально-цепному механизму. Исходные мономеры при этом активируются инициаторами – веществами, легко распадающимися при нагревании на свободные радикалы (R^\cdot), то есть частицы со свободным электроном. В качестве инициаторов используют пероксид водорода (H_2O_2), органические пероксиды, например, пероксид бензоила ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$)₂, распадающиеся при нагревании на два свободных радикала. Например,

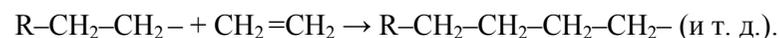


Радикальная полимеризация характеризуется следующими стадиями:

1) зарождение цепи – присоединение радикала к кратной (двойной или тройной) связи неопределенного соединения, например, этилена:

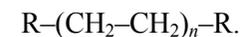


2) рост цепи – присоединение образовавшегося радикала к новым молекулам мономера:



Эта реакция, повторяясь многократно, приводит к образованию макрорадикала;

3) обрыв цепи – взаимное насыщение свободных валентностей макрорадикалов:



Для получения полимеров с заданной молекулярной массой в систему добавляют вещества (телогены, например, CCl_4 , CHCl_3),

низкая теплостойкость (при 70–90 °С детали из полистирола деформируются) и склонность к растрескиванию. При температуре 300 °С разрушается до мономера.

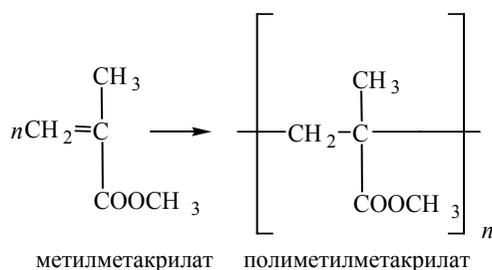
Этих недостатков лишен изотактический (стереорегулярный) изомер – все заместители расположены по одну сторону от цепи) полистирол с температурой размягчения около 250 °С и высокой ударной вязкостью.

Из него изготавливают пленку, нити, ленты, облицовочные плиты разного цвета; получают пенопласты, отличающиеся хорошими электро-, тепло- и звукоизолирующими свойствами, водостойкостью.

Основное назначение полистирола – диэлектрик. Он широко используется в электротехнической промышленности. Из полистирола изготавливают детали телевизоров, приемников, электротехнических приборов, кино- и фотоаппаратуры, холодильников и т. п.

Практический интерес представляют полимеры, получаемые полимеризацией мономеров, содержащих функциональные группы.

Полиметилметакрилат (оргстекло, плексиглас). Оргстекло – продукт полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилата):



Полиметилметакрилат – прозрачная, бесцветная смола. Его назвали органическим стеклом за исключительную чистоту, прозрачность и блеск. Полимер стоек к действию воды, кислот, щелочей, бензина и масел; имеет хорошие диэлектрические показатели, устойчив против ударных нагрузок. Он термопластичен и легко подвергается переработке прессованием, литьем под давлением, а также механической обработке резанием, штамповке, сварке, склеиванию.

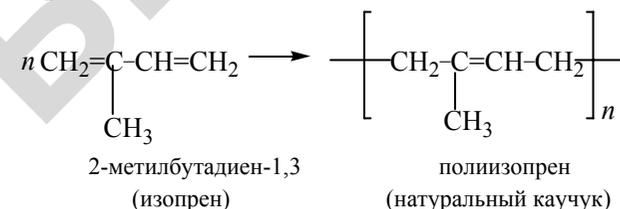
Наибольшее практическое значение имеет листовый материал, из которого изготавливают смотровые стекла в авиации и машиностроении, для отделочных работ, изготовления светильников и других приборов бытового назначения.

Органическое стекло имеет то преимущество перед силикатным, что пропускает 73,5 % ультрафиолетового излучения (силикатное стекло – лишь около 0,6 %), поэтому оно применяется в теплицах.

Из плексигласа готовят разнообразные изделия: детали приборов, медицинское оборудование, разнообразные бытовые изделия (вазы, шкатулки, чернильницы, линейки, пуговицы и пр.).

Полимеры на основе диеновых углеводородов

Натуральный каучук. Он представляет собой продукт полимеризации изопрена:

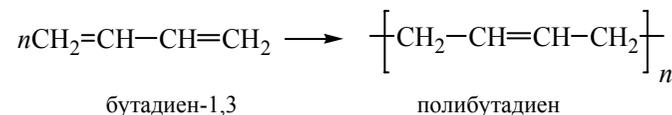


Как видно из схемы, при полимеризации изопрена разрываются обе двойные связи, а двойная связь в элементарном звене полимера возникает за счет взаимного насыщения свободных валентностей у 2-го и 3-го атомов углерода.

Природный каучук содержится в млечном соке некоторых тропических деревьев (гевея бразильская) и растений (коксагыз, таусагыз, гваула).

Натуральный каучук обладает высокой эластичностью. Он растворяется в алифатических и ароматических углеводородах, образуя вязкие растворы.

Синтетический каучук. В 1931 г. в СССР была получена первая партия каучука на основе бутадиена-1,3 по методу, предложенному С. В. Лебедевым. Бутадиен-1,3 (дивинил) полимеризуется подобно изопрену:



Бутадиеновый каучук относится к каучукам общего назначения. Его применяют в сочетании с другими, например, изопреновым, каучуками в шинном производстве, а также в производстве обуви и других резиновых изделий. Он используется для изготовления уплотнителей и герметизирующих составов при строительстве зданий.

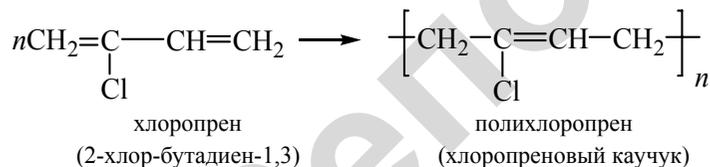
Он выпускается в виде пластмассы под названием фторопласт-4, или тефлон. Благодаря симметричности структуры полимер имеет кристаллическое строение и высокую температуру плавления (320–327 °С), негорюч, устойчив к низким и высоким температурам. Фторопласт-4 может эксплуатироваться при температурах от +260 °С до –269 °С, не переходя в хрупкое состояние. По химической стойкости превосходит золото, платину, стекла, фарфор, эмали, специальные стали и сплавы. На него не действует кипящая концентрированная азотная кислота HNO₃, нагретая до 300 °С серная кислота H₂SO₄ и расплавленный гидроксид натрия NaOH. Полимер устойчив к действию «царской водки» (смесь концентрированных соляной HCl и азотной HNO₃ кислот в соотношении 3:1), в которой растворяются благородные металлы (золото, серебро, платина). Чтобы подчеркнуть химическую инертность, эту пластмассу иногда называют «химической платиной». Все эти качества объясняются присутствием фтора в молекулах полимера.

Фторопласт-4 не смачивается водой. Последняя не оказывает на него никакого воздействия даже при самом длительном испытании.

Политетрафторэтилен напоминает жесткую резину, является хорошим диэлектриком. Он не растворяется и не набухает ни в одном из применяемых растворителей, что затрудняет его переработку. Детали из полимера изготавливают с помощью механической обработки сплавленных при нагревании заготовок.

Из него получают уплотнители (прокладки, сальники), электро- и радиотехнические детали, трубы, краны, клапаны, вентили и другие изделия. Благодаря высокому сопротивлению износу и низкому коэффициенту трения (хорошие антифрикционные свойства) фторопласт-4 применяется для производства подшипников, работающих в агрессивных средах и не требующих смазки. Он используется в машиностроении и электротехнике для изготовления высокочастотных приборов, работающих при повышенных температурах.

Хлоропреновый каучук. Хлоропреновый каучук (полихлоропрен) получают полимеризацией хлоропрена (2-хлор-бутадиен-1,3):



Процесс полимеризации хлоропрена протекает самопроизвольно при комнатной температуре аналогично полимеризации изопрена. Самопроизвольную полимеризацию хлоропрена можно предотвратить введением ингибиторов, что способствует в дальнейшем получению линейного полимера регулярного строения.

Как и изопреновый каучук, полихлоропрен подвергается вулканизации. Полученный продукт устойчив к истиранию, более маслостоек, чем вулканизаты натурального (изопренового) каучука. Полихлоропреновый каучук негорюч, выдерживает нагревание до 130–150 °С, но менее морозостоек (до –35 °С), инертен по отношению ко многим органическим растворителям. Используется в качестве изолятора, применяется в производстве резиновых изделий, ремней, лент, прокладок, труб, клеев.

Полимеры, получаемые реакцией поликонденсации

Поликонденсация – это процесс соединения небольших молекул исходных мономеров, содержащих 2 или более функциональных групп, в макромолекулу полимера с выделением (за счет этих групп) низкомолекулярных веществ: воды, аммиака, галогеноводородов и т. п. Во взаимодействие вступают функциональные группы, характерные для кислот (–COOH), спиртов (–OH), аминов (–NH₂) и других органических соединений.

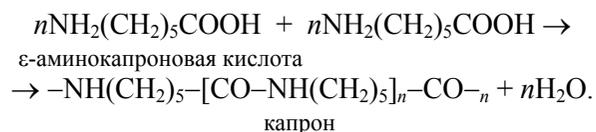
Методом поликонденсации получают полиамиды, полиэфиры и ряд других полимерных материалов, широко применяемых в различных областях техники в виде пластмасс, волокон, пленок, покрытий.

Существует несколько типов реакций поликонденсации: амидирование, алкилирование, этерификация и т. д.

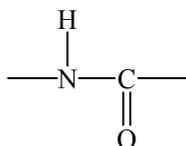
Полимеры, получаемые реакцией амидирования (полиамиды)

Исключительно важную роль играет реакция поликонденсации аминокислот (реакция амидирования), широко распространенная в природе, протекающая при образовании природных полимеров – полипептидов и белков. Суть реакции амидирования заключается в дегидратации аминокислот с выделением молекул воды за счет карбоксила (–COOH) одной молекулы и аминогруппы (–NH₂) – другой. Этим методом получают капрон и нейлон.

Капрон получают из ε-аминокапроновой кислоты по схеме:

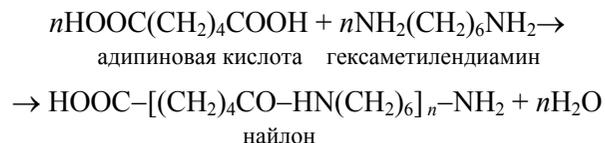


Связь, с помощью которой соединяются остатки аминокислот, получила название пептидной (амидной):



Рост цепи при поликонденсации ступенчатый: растущая цепь последовательно реагирует с молекулами исходных веществ, и поэтому реакция протекает довольно медленно. Если побочные продукты не удалять, рост цепи прекращается.

Найлон (перлон) получают в результате поликонденсации двухосновной адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:



Полиамиды – труднорастворимые, высокоплавкие (180–250 °С) полимеры, отличающиеся высокой эластичностью и прочностью. Это связано с наличием в них пептидных групп, обуславливающих межмолекулярное взаимодействие за счет возникновения водородных связей.

Полиамиды устойчивы к действию многих химических реагентов и микроорганизмов.

Полиамиды используются в производстве синтетических волокон, из которых изготавливают бытовые и технические ткани, прочные канаты, не уступающие по прочности стальным, приводные ремни и транспортные ленты, рыболовные сети, высокопрочный корд для протекторов, фильтры и пр.

Методом литья под давлением, штамповки и выдувания полиамиды перерабатываются в трубы, детали приборов, пленки и т. п.

Полиамиды находят широкое применение в машиностроении вместо цветных металлов для изготовления антифрикционных изделий, работающих на контактный износ и трение: подшипников

скольжения, элементов шарнирных сочленений, частей ходовых винтов, различных ползунков, шестерен и т. п.

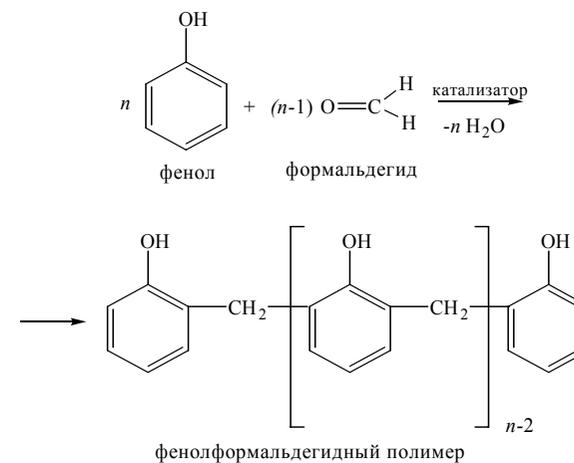
Основными преимуществами полиамидных подшипников являются: небольшой вес, бесшумность работы, возможность эксплуатации без смазки, способность работать в воде, углеводородах и растворах щелочей, низкий коэффициент трения, большая прочность и устойчивость к абразивному действию твердых частиц.

Полимеры на основе реакции алкилирования

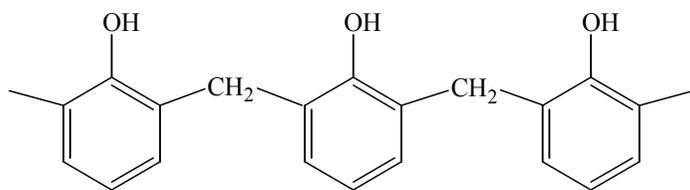
Другой разновидностью реакций поликонденсации является процесс алкилирования, имеющий место при получении фенолоформальдегидных и других смол.

Фенолоформальдегидные смолы (ФФС), фенопласты. Фенопласты получают из фенола и формальдегида (метаналь). В зависимости от условий проведения реакции полимер может иметь линейное или пространственное строение.

При нагревании избытка фенола с формальдегидом (в соотношении 7:6) в кислой среде образуется растворимый в спиртах, ацетоне и сложных эфирах полимер линейного строения – новولاк. При поликонденсации фенола с избытком формальдегида в щелочной среде получают полимер разветвленной структуры – резол, переходящий при нагревании в резитол, и, наконец, резит трехмерного (сетчатого) строения с потерей способности набухать и растворяться в органических растворителях. Процесс поликонденсации можно представить следующей схемой:

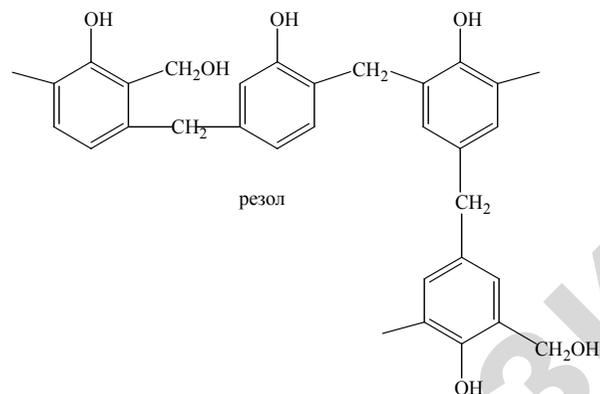


Новолаки. Входящая в состав фенола гидроксильная OH-группа относится к заместителям (ориентантам) первого рода и является электродонорной группой, передающей в бензольное ядро электроны. Увеличение электронной плотности происходит в орто- и пара-положениях. Избыточная электронная плотность в этих местах делает атомы водорода наиболее подвижными (реакционноспособные).



новолак

Резолы. При взаимодействии фенола с избытком формальдегида в щелочной среде образуется макромолекула резола сетчатой структуры:



резол

Фенолоформальдегидные смолы (ФФС) применяются для изготовления пластмасс, лаков, клея. Растворами ФФС пропитывают различные материалы: порошкообразные и волокнистые, бумагу, ткани, древесину (древесный шпон). После удаления растворителя получают пресспорошки, волокниты, текстолиты, древесные слоистые пластики, из которых при нагревании до 450 °С формуют детали приборов и машин, трубы и пр.

Общее название модифицированных ФФС – фенопласты. Они негорючи, термо- и атмосферостойки, обладают хорошими механическими и электроизоляционными свойствами, кислотостойки, но разрушаются щелочами и обугливаются при воздействии поверхностных электрических зарядов.

Конструкционные пластмассы и их составные части

По составу различают два вида пластических масс: простые и сложные.

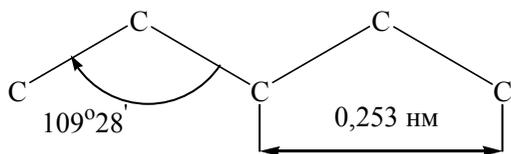
Простые пластмассы состоят из одной полимерной смолы без введения в нее других веществ, например, полиэтилен, полипропилен.

Сложные пластмассы состоят из нескольких компонентов:

- 1) связующее вещество – основной компонент (синтетическая полимерная смола);
- 2) наполнители – повышающие механическую прочность (древесная мука, ткань, слюда, асбест, тальк, графит, стекловолокно и пр.);
- 3) пластификаторы – повышающие пластичность, устраняющие хрупкость (кетоны, гликоляты, фталаты и т. п.);
- 4) красители – органические пигменты и лаки или неорганические вещества (оксиды кадмия, хрома, цинка, свинца), вводимые в количестве 1,0–1,5 %;
- 5) стабилизаторы – предупреждающие деструкцию полимера под действием света и повышенных температур (сажа, графит, соли высших жирных кислот, ароматические амины, фенолы и пр.);
- 6) отвердители – вещества, переводящие жидкие смолы в твердое состояние (например, малеиновый ангидрид), и прочие добавки.

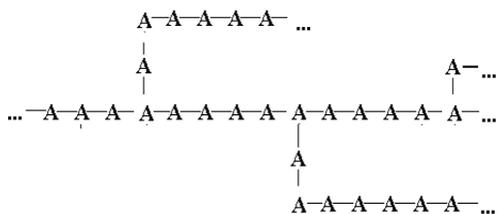
Особенности внутреннего строения полимеров и их физико-механические свойства

Большая длина макромолекул полимера, а также состав и внутреннее строение полимерных цепей, определяют специфические свойства полимеров, в частности их высокую пластичность. Макромолекулы полимеров могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми. Цепь углеродных атомов даже в макромолекуле простого полимера – полиэтилена представляет собой пространственную цепочку с шагом 0,253 нм и меняющимся направлением оси. Постоянными величинами являются углы между связями (109°28') и расстояние между атомами углерода (0,154 нм):

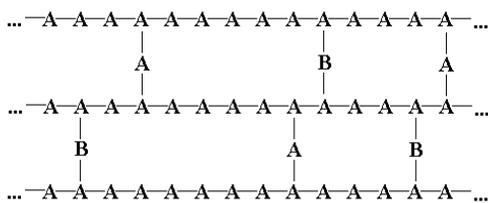


Линейными полимерами (полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, новолак и др.) являются полимеры типа $\dots-A-A-A-A-A-A-\dots$, где А – элементарное звено. Такие полимеры гибки, эластичны, пластичны.

Разветвленные полимеры представляют собой длинную цепь, с боковыми ответвлениями, причем число этих ответвлений и их длина могут изменяться в очень широких пределах:



В сетчатых полимерах (вулканизированный каучук, резолы, резиты) система более жесткая:



где В – поперечные «мостики», состоящие из отдельных атомов или групп атомов.

При рассмотрении физико-механических свойств полимеров создается проблемная ситуация малой информативности: «Почему канат из полимерных нитей может выдержать такую нагрузку, при которой металлический трос претерпевает разрыв, хотя, на первый взгляд, металлический трос прочнее?» Ее можно обосновать высокоэластичными свойствами полимеров, обусловленными особенностями их структуры (наличие пространственных спиралей, скрученных конформаций).

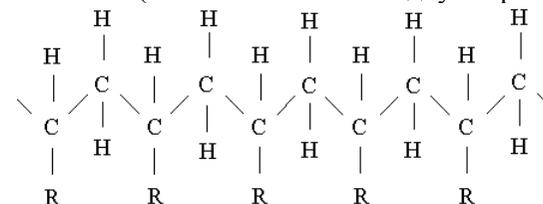
Свойства полимеров зависят не только от их структуры, но и от химического состава отдельных звеньев макромолекул. Так, наличие в основной углеродной цепи атомов кислорода $\dots-CH_2-CH_2-O-CH_2-\dots$ придает ей гибкость и увеличивает эластичность полимера. Присутствие серы повышает газонепроницаемость, фосфора и хлора – огнестойкость.

Стереοизомерия полимерных макромолекул

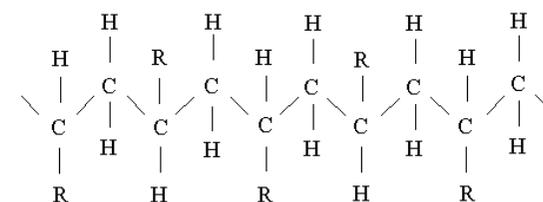
Структура линейных макромолекул при наличии заместителей в основной цепи может быть регулярной или нерегулярной.

В зависимости от пространственного расположения заместителей (R) относительно главной цепи макромолекулы полимера различают три типа изомеров:

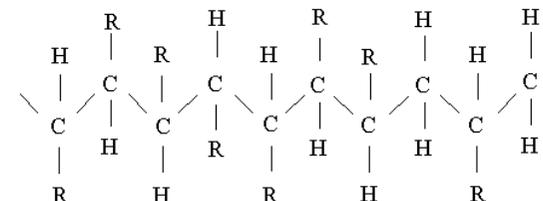
а) *изотактический* (все заместители по одну сторону от цепи)



б) *синдиотактический* (R и H равномерно чередуются)



в) *атактический* (R и H расположены хаотично)



Роль заместителей (R) могут выполнять органические радикалы, галогены (F, Cl, Br, I).

Структуры а) и б) – стереорегулярны, в) – нестереорегулярна.

Наиболее высоким качеством отличаются полимеры с синдиотактическим, стереорегулярным строением цепи. Благодаря упорядоченному расположению боковых групп достигается очень близкое расположение главных и боковых цепей и в значительной степени сказывается действие межмолекулярных сил. В результате такие полимеры обладают высокой степенью кристалличности, большими молекулярными массами, меньшей растворимостью, хорошей механической прочностью, более высокой температурой плавления и т. д.

Для направленного получения стереорегулярных полимеров используют катализаторы типа триэтилалюминия $Al(C_2H_5)_3$ и смеси хлоридов трех- и четырехвалентного титана $TiCl_3 + TiCl_4$ (катализатор Циглера).

Три физических состояния полимеров

В отличие от низкомолекулярных веществ высокомолекулярные соединения (полимеры) находятся лишь в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком.

Большинство аморфных полимеров меняют свое физическое состояние в зависимости от температуры. Таких состояний три: стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекучее.

Стеклообразное состояние характеризуется жесткостью. Полимер не поддается растяжению, при высокой деформирующей нагрузке рвется.

Высокоэластичное состояние проявляется в способности полимера сильно вытягиваться, а при снятии нагрузки принимать прежние (или почти прежние) размеры.

Вязкотекучее состояние отличается склонностью полимера легко деформироваться необратимо, то есть течь.

Для многих полимеров при определенных температурах возможны все три физических состояния. Так, каучук при комнатной температуре находится в высокоэластичном состоянии. При $-73\text{ }^\circ\text{C}$ (T_c – температура стеклования) становится твердым и хрупким, как стекло (стеклообразное состояние). При нагревании до $180\text{ }^\circ\text{C}$ (T_T – температура текучести) обнаруживает способность течь необратимо (вязкотекучее состояние). Вязкотекучее состояние характеризуется ростом деформации при постоянной нагрузке. Течение же линейного полимера может вести к его упрочнению и прекращению развития деформации (явление «самозастекловывания»), налицо

противоречие. Создается проблемная ситуация, которую можно разрешить, если учесть процесс ориентации цепей, а также проявление межмолекулярных и водородных связей между цепями, вследствие чего полимер на определенном этапе в изотермических условиях становится жестким.

Зависимость между температурой и степенью деформации полимера для трех его состояний можно выразить графически (рис. 46):

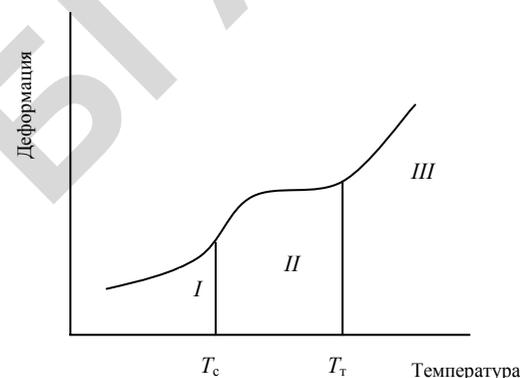


Рис. 46. Кривая зависимости степени деформации полимера от температуры: I – стеклообразное состояние; II – высокоэластичное состояние; III – вязкотекучее состояние; T_c – температура стеклования; T_T – температура текучести

Значения температуры стеклования найлона, например, составляют $+47\text{ }^\circ\text{C}$, $+75\text{ }^\circ\text{C}$ – у поливинилхлорида, $+80\text{ }^\circ\text{C}$ – у полистирола. Если эти значения выше, то полимер становится эластичным.

Отношение полимера к нагреванию.

Термопластичные и терморективные полимеры

В технологии пластмасс большое значение имеет отношение полимеров к нагреванию. По этому признаку полимеры делятся на две группы: термопластичные и терморективные.

Термопластичными называются полимеры, способные размягчаться при нагревании и сохранять такое состояние достаточно длительное время. После формования из них деталей и последующего их охлаждения и затвердевания, полимерная масса сохраняет свой состав, свойства и формы. К числу термопластичных относятся линейные полимеры (полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, плексиглас и др.).

В связи с тем, что значения температуры стеклования и текучести зависят от строения макромолекул полимера, те из них, которые обладают сложной структурой, могут и не переходить в вязкотекучее состояние. Это связано с тем, что температура текучести для них выше температуры деструкции, то есть термического химического распада. Такие полимеры называют *термореактивными*. Термореактивные полимеры отличаются тем, что в процессе термической деструкции в них возникают новые химические связи, «сшивающие» макромолекулы. В результате исходный линейный полимер превращается в трехмерный, сетчатый. При охлаждении форма полученного под давлением изделия сохраняется, но сам материал имеет уже иную структуру и свойства. Он становится механически прочным, нерастворимым, термостойким. Термореактивными материалами являются: резольная феноло-формальдегидная смола (фенопласты), аминопласты, полиэфирные полимеры, эпоксидные полимеры, кремнийорганические полимеры.

Понятие о релаксационных явлениях в полимерах

Термин «релаксация» означает затухание, ослабление, «рассасывание». Под релаксацией понимают способность системы переходить в прежнее устойчивое состояние после снятия нагрузки (например, прекращения растягивания образца вулканизированного каучука – резины) или в новое устойчивое состояние после наложения возмущающего действия. Вследствие невозможности макромолекул полимера быстро принимать новые положения при наличии большой длины и изогнутости, процесс релаксации протекает постепенно и требует для своего завершения определенного времени.

Релаксационные явления определяют режимы формования деталей из полимеров. Если деталь, отформованную при температуре, несколько большей температуры текучести, быстро охладить, «рассасывания» внутренних напряжений в ней не произойдет, и деталь останется напряженной. Нагревание детали в процессе эксплуатации может привести к самопроизвольному ее деформированию.

Синтетические волокна и их применение в технике

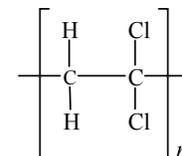
Синтетические волокна получают на основе полимеров, синтезированных из низкомолекулярных веществ методами полимеризации или поликонденсации.

Принцип получения состоит в следующем: ту или иную смолу в клейком состоянии (при определенной температуре) или в виде

растворов продавливают через тонкие отверстия (фильтры) с диаметром в доли миллиметра. Образующиеся волокна состоят из линейных макромолекул и отличаются гибкостью. Форма и гибкость макромолекул в значительной степени обуславливают такие свойства волокон, как эластичность, упругость, растяжимость. Высокая эластичность имеет большое значение при эксплуатации автомобильных покрышек, содержащих в качестве каркаса кордовую ткань, которая при действии переменных нагрузок может подвергаться так называемому усталостному разрыву волокон.

Все применяемые в настоящее время синтетические волокна подразделяются на две категории: карбоцепные и гетероцепные (содержащие в цепи, наряду с углеродом, кислород, азот и другие атомы).

Примером карбоцепных волокон может служить перхлорвиниловое волокно:



получаемое из поливинилхлорида дополнительным хлорированием. Это волокно (хлорин) очень устойчиво, не горит, не набухает в воде (гидрофобно), не подвержено гниению, отличается большой прочностью. Недостаток – низкая термопластичность.

Среди гетероцепных наибольшее значение имеют полиамидные волокна (капрон, нейлон), в молекулах которых наряду с метиленовыми ($-\text{CH}_2-$) группами содержатся пептидные группировки: $-\text{CO}-\text{NH}-$.

К гетероцепным относятся такие волокна, в молекулах которых, наряду с углеродными атомами, имеются атомы кислорода в виде радикала $-\text{COO}-$, например, лавсан, который отличается высокой эластичностью, гидрофобен, по прочности приближается к полиамидным волокнам.

Тема 3.3. Легкие и тяжелые конструкционные материалы. Износостойкие, инструментальные и абразивные материалы

План:

1. Легкие конструкционные материалы:
– бериллий, магний, алюминий, титан и сплавы на их основе.

2. Тяжелые конструкционные материалы:
 - ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, медь, цинк и сплавы на их основе;
 - железо и его сплавы.
3. Износостойкие, инструментальные и абразивные материалы.

Научно-теоретический материал

Химия является одной из теоретических основ прикладной науки о связи состава, строения и свойств материалов, называемой материаловедением. Под материалами понимают вещества, идущие на изготовление чего-либо или используемые при эксплуатации других веществ. Часто материалы классифицируют по назначению. Материалы, предназначенные для изготовления деталей машин и аппаратов, приборов, технических конструкций, подвергающихся механическим нагрузкам, называются конструкционными. Среди конструкционных материалов выделяют легкие и тяжелые (по плотности), жаропрочные, коррозионно-стойкие и пр. Материалы делятся также по магнитным, электрическим и другим свойствам.

Легкие конструкционные материалы

Современная техника характеризуется высокой механической прочностью. В то же время в машино- и приборостроении имеется тенденция к снижению массы машин, аппаратов, приходящихся на единицу используемой мощности. Поэтому особый интерес проявляется к материалам с высокой удельной прочностью. *Удельная прочность* – отношение прочности материала к его плотности. Прочность материала измеряется величиной временного сопротивления на разрыв. Если к закрепленному с одного конца образцу с некоторой площадью поперечного сечения приложить растягивающую его силу, то в зависимости от напряжения, измеряемого отношением силы к площади сечения, образец будет растягиваться в той или иной мере. Проходя с увеличением напряжения через ряд стадий своего поведения под нагрузкой, материал образца в конечном итоге разрушается. Наибольшее напряжение, соответствующее максимальной силе, когда материал образца еще не разрушается, называется пределом прочности.

Современные материалы, применяемые в автомобилях, судах, авиации, космической технике, должны обладать большой удельной прочностью и, вместе с тем, достаточной пластичностью. Однако большинство пластичных материалов не обладает достаточной термической прочностью, а высокопрочные материалы – недостаточно пластичны.

Бериллий, магний, алюминий и титан и сплавы на их основе

Из легких металлов в качестве конструкционных материалов применяются только бериллий, магний, алюминий и титан и сплавы на их основе. Данные металлы являются химически стойкими веществами благодаря наличию плотных защитных оксидных пленок. Для модификации сплавов этих металлов применяются литий, натрий, кальций, барий, скандий, иттрий.

Сплавы на основе бериллия и магния обладают (наряду с малой плотностью) ценными упруго-прочностными свойствами. Бериллий как металл обладает прочностью легированной стали, а его удельная прочность – одна из наивысших среди металлов. Бериллий является одним из лучших материалов для изготовления жестких и легких конструкций. Самолет, изготовленный на 80 % из бериллия, будет в 2 раза легче, чем его аналог из алюминия. Главные недостатки бериллия – его хрупкость, высокая стоимость и токсичность.

Прибавка к магнию небольших количеств других металлов резко изменяет его механические свойства, сообщая сплаву значительную твердость, прочность и сопротивляемость коррозии. Особенно ценными свойствами обладают сплавы, относящиеся к трем системам: Mg–Al–Zn, Mg–Mn и Mg–Zn–Z. Наиболее широкое применение имеют сплавы системы Mg–Al–Zn, содержащие от 3 до 10 % Al и от 0,2 до 3 % Zn. Достоинством магниевых сплавов является их малая плотность (~ 1,8 г/см³). Они используются прежде всего в ракетной технике и в авиационной, а также в авто-, мото- и приборостроении. Недостатком сплавов магния – их низкая стойкость против коррозии во влажной атмосфере и в воде, особенно морской.

В отличие от самого алюминия, его сплавы характеризуются высокой удельной прочностью, приближающейся к высокопрочным сталям. Другие достоинства всех сплавов алюминия – их малая плотность (2,5–2,8 г/см³), удовлетворительная стойкость против атмосферной коррозии, сравнительная дешевизна и простота получения и обработки. Эти сплавы пластичнее сплавов магния и многих пластмасс, стабильны по свойствам. Основными легирующими элементами

ми являются медь, магний, кремний, марганец, цинк, которые вводят в алюминий, главным образом, для повышения его прочности. Типичными представителями сплавов алюминия являются дуралюмины, относящиеся к сплавам системы Al–Cu–Mg. Высокопрочные сплавы алюминия относятся к системам Al–Zn–Mg–Cu, содержащим добавки Mn, Cr, Zr. Из других сплавов широко известны силумины, в которых основной добавкой служат кремний, магний (сплав алюминия с 9,5–11,5 % магния). Алюминиевые сплавы применяются в ракетной технике, в авиа-, авто-, судо- и приборостроении, изготовлении строительных конструкций, заклепок, посуды и т. д.

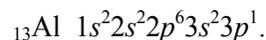
Широкое распространение получили также титановые сплавы, которые прочнее самого титана. Титан и его сплавы используют только для самых острых нужд – в медицине: хирургический инструмент, искусственные позвонки; в ракетно-, самолето-, судостроении; в атомной энергетике. Титан относится к рассеянным элементам. Единственный его недостаток – высокая стоимость.

Алюминий. Общая характеристика, свойства, получение. Алюминий – самый распространенный в земной коре металл. Он входит в состав глин, полевых шпатов, слюд и многих других минералов. Общее содержание алюминия в земной коре составляет 8 % (масс.).

Основным сырьем для производства алюминия служат бокситы, содержащие 32–60 % глинозема Al_2O_3 . К важнейшим алюминиевым рудам относятся также алунит $K_2SO_4 \cdot 2Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и нефелин $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

В настоящее время алюминий получают из оксида алюминия методом электролиза расплава.

Электронная формула атома алюминия



Для алюминия характерна степень окисления +3. Большой радиус атома алюминия (143 пм) приводит к ослаблению связи внешних электронов ($3s^2 3p^1$) с ядром и к уменьшению энергии ионизации атома. У алюминия сильно выражены восстановительные, металлические свойства. Химические связи, образуемые с другими элементами, имеют в основном ковалентный характер.

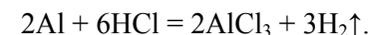
Другая особенность алюминия заключается в существовании свободных $3d$ -орбиталей. Благодаря этому алюминий может быть комплексообразователем – акцептором по донорно-акцепторному механизму образования ковалентной связи, с координационным числом, равным 4 или 6.

Алюминий – серебристо-белый легкий металл. Он легко вытягивается в проволоку и прокатывается в тонкие листы. При комнатной температуре алюминий не изменяется на воздухе, так как его поверхность покрыта тонкой пленкой оксида Al_2O_3 , обладающей очень сильным защитным действием от коррозии.

Стандартный электродный потенциал алюминия $\varphi^0 = -1,662$ В, что указывает на большую восстановительную активность металла, но вследствие защитной пленки Al_2O_3 на поверхности он не вытесняет водород из воды. Однако амальгамированный алюминий, на котором не образуется плотного слоя оксида, энергично взаимодействует с водой с выделением водорода:



Разбавленные соляная и серная кислоты легко растворяют алюминий, особенно при нагревании:



Сильно разбавленная и холодная концентрированная азотная кислота алюминий не растворяет. Концентрированная азотная кислота при нагревании растворяет алюминий с выделением диоксида азота:

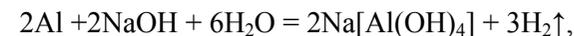


При действии на алюминий водных растворов щелочей слой оксида растворяется, причем образуются *алюминаты* – соли, содержащие алюминий в составе комплексного аниона:



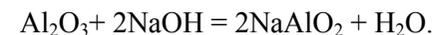
тетрагидроксоалюминат натрия

или



то есть алюминий и его оксид имеют амфотерный характер: реагируют как с кислотами, так и со щелочами.

При сплавлении оксида алюминия с гидроксидом натрия (или оксидом натрия) получают метаалюминаты – производные метаалюминиевой кислоты $HAIO_2$, например:



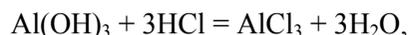
Оксид алюминия Al_2O_3 , называемый также глиноземом, встречается в природе в кристаллическом виде, образуя минерал корунд, обладающий высокой твердостью. Его прозрачные кристаллы, окрашенные примесями в красный или синий цвет, представляет собой

драгоценные камни – рубин и сапфир. Рубины используются не только для украшений, но и для технических целей, например, для изготовления деталей точных приборов, камней в часах и т. п. Кристаллы рубинов, содержащих малую примесь оксида хрома (III) – Cr₂O₃, применяют в качестве активной среды квантовых генераторов – лазеров, создающих направленный пучок монохроматического излучения. Корунд и его мелкозернистая разновидность, содержащая большое количество примесей, применяются как абразивные материалы.

Гидроксид алюминия Al(OH)₃ выпадает в виде студенистого осадка при действии щелочей на растворы солей алюминия и легко образует коллоидные растворы:



Гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами. С кислотами он образует соли, содержащие катион алюминия, а со щелочами – алюминаты:



Если порошок алюминия (или тонкую алюминиевую фольгу) сильно нагреть, то он воспламеняется и сгорает ослепительным белым пламенем, образуя оксид алюминия.

Основное применение алюминия – производство сплавов на его основе. По широте применения сплавы алюминия занимают второе место после стали и чугуна. Алюминий – одна из наиболее распространенных добавок в сплавах на основе меди, магния, титана, никеля, цинка, железа. В виде чистого металла алюминий используется для изготовления химической аппаратуры, электрических проводов, конденсаторов. Хотя электрическая проводимость алюминия меньше, чем у меди (около 60 % электрической проводимости меди), но это компенсируется легкостью алюминия, позволяющей делать провода более толстыми: при одинаковой электрической проводимости масса алюминиевого провода вдвое меньше медного.

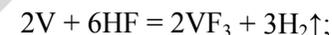
Важным является применение алюминия для алитирования, которое заключается в насыщении поверхности стальных или чугунных изделий алюминием с целью их защиты от окисления при сильном нагревании. В металлургии алюминий применяется для получения кальция, бария, лития, хрома и других металлов методом алюминотермии:



Тяжелые конструкционные материалы

К тяжелым конструкционным материалам относятся железо, ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, медь, цинк и сплавы на их основе.

Чистый ванадий – голубовато-серый ковкий металл, имеющий плотность 5,96 г/см³, плавящийся при температуре 1900 °С. Ванадий отличается высокой химической устойчивостью в воде, в том числе и морской, в растворах щелочей. Он растворяется в плавиковой кислоте, в концентрированных азотной и серной кислотах, в «царской водке»:



Ванадий в основном используют в качестве добавки к инструментальным и конструкционным сталям. Сталь, содержащая 0,1–0,3 % ванадия, отличается большой прочностью, упругостью и нечувствительностью к толчкам и ударам, что особенно важно, например, для автомобильных осей, которые все время подвергаются сотрясению. Ванадий способствует выведению кислорода и азота из стали, что упрочняет ее структуру. Ванадий применяется также для легирования чугуна.

Хром представляет собой твердый блестящий металл, плавящийся при 1890 °С, плотностью 7,19 г/см³. При комнатной температуре хром стоек и к воде, и к воздуху. Разбавленные серная и соляная кислоты растворяют хром с выделением водорода. В холодной концентрированной азотной кислоте хром нерастворим и после обработки ею становится пассивным.

Металлический хром используется для хромирования, а также в качестве одного из важнейших компонентов легированных сталей. Введение хрома в сталь повышает ее устойчивость против коррозии как в водных средах при обычных температурах, так и в газах при повышенных температурах. Хромистые стали обладают повышенной твердостью. Хром входит в состав нержавеющей кислотоупорных, жаропрочных сталей.

Марганец – серебристо-белый твердый хрупкий металл. Его плотность – 7,44 г/см³, температура плавления – 1245 °С. Вода при комнатной температуре действует на марганец очень медленно, при нагревании – быстрее. Он растворяется в разбавленных соляной и азотной кислотах, а также в горячей концентрированной серной

кислоте (в холодной H_2SO_4 он практически нерастворим); при этом образуются катионы Mn^{2+} .

Применяется марганец, главным образом, в производстве легированных сталей и ряда сплавов.

Кобальт – твердый, тягучий, похожий на железо блестящий металл. Как и железо, он обладает магнитными свойствами, вода и воздух на него не действуют. В разбавленных кислотах кобальт растворяется труднее, чем железо.

Кобальт применяется главным образом в сплавах, которые используются в качестве жаропрочных и жаростойких материалов для изготовления постоянных магнитов и режущих инструментов. Кобальт входит также в состав керамикометаллических твердых сплавов – керметов. Соединения кобальта придают стеклу темно-синюю окраску.

Металлический никель имеет серебристый цвет с желтоватым оттенком, очень тверд, хорошо полируется, притягивается магнитом. Он характеризуется высокой коррозионной стойкостью – устойчив в атмосфере, в воде, щелочах и ряде кислот. Активно растворяется никель в азотной кислоте. Химическая стойкость никеля обусловлена его склонностью к пассивированию.

Основная масса никеля идет на производство различных сплавов с железом, медью, цинком и другими металлами. Присадка никеля к стали повышает ее вязкость и стойкость против коррозии.

Используется никель для покрытия им других металлов. Из чистого никеля изготавливают лабораторную посуду.

Чистая медь – тягучий вязкий металл светло-розового цвета, легко прокатываемый в тонкие листы. Он очень хорошо проводит теплоту и электрический ток, уступая в этом отношении только серебру. В присутствии влаги и диоксида углерода поверхность меди покрывается зеленоватым налетом основной соли – дигидроксокарбонатом меди (II), называемой малахитом: $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

В химическом отношении медь является малоактивным металлом. Находясь в ряду напряжений после водорода, медь не вытесняет его из кислот. Поэтому соляная и разбавленная серная кислоты на медь не действуют.

Ввиду высокой теплопроводности, электрической проводимости, ковкости, хороших литейных качеств, большого сопротивления на разрыв и химической стойкости медь широко используется в промышленности.

Большие количества чистой электролитической меди (около 40 % всей добываемой меди) идут на изготовление электрических

проводов и кабелей. Из меди изготавливают различную промышленную аппаратуру: котлы, перегонные кубы и т. п.

Широкое применение в машиностроительной промышленности, а также в электротехнике и других производствах имеют различные сплавы меди с другими металлами. Важнейшими из них являются латуни (сплавы меди с цинком – до 45 %), медноникелевые сплавы и бронзы.

Медноникелевые сплавы подразделяются на конструкционные и электротехнические. К конструкционным относятся мельхиоры (20–30 % никеля и небольшие количества железа и марганца) и нейзильберы (5–35 % никеля и 13–45 % цинка). Они получили широкое распространение в судостроении и в энергетической промышленности благодаря стойкости против коррозии. Из них изготавливают радиаторы, трубопроводы, дистилляционные установки для получения питьевой воды из морской.

Цинк – голубовато-серебристый металл. При комнатной температуре он хрупкий, но при 100–150 °С он хорошо гнется и прокатывается в листы. На воздухе он покрывается тонким слоем оксида, предохраняющим его от дальнейшего окисления. В разбавленных кислотах цинк легко растворяется с образованием соответствующих солей. Цинк растворяется в щелочах, проявляя амфотерный характер.

Применение цинка разнообразно. Значительная часть его идет для нанесения покрытий на железные и стальные изделия, предназначенные для работы в атмосферных условиях или в воде. Широкое промышленное использование имеют сплавы цинка с алюминием, медью и магнием. Значительное количество цинка расходуется для изготовления гальванических элементов.

Механические и коррозионные свойства цинка зависят от присутствия в нем небольших примесей других металлов. Например, примесь железа повышает хрупкость цинка и его сплавов и затрудняет их обработку, а также резко увеличивает скорость коррозии цинка в кислотах. Примесь железа в цинке не должна превышать 0,1 %, а свинца – 0,01 %.

Железо и его сплавы

Железо – самый распространенный после алюминия металл на земном шаре: оно составляет 4 % (масс.) земной коры. Встречается железо в виде различных соединений: оксидов, сульфидов, силикатов. В свободном состоянии железо находят только в метеоритах.

К важнейшим рудам железа относятся магнитный железняк Fe_3O_4 , красный железняк Fe_2O_3 , бурый железняк $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и шпатовый железняк FeCO_3 . Встречающийся в больших количествах пирит, или железный колчедан FeS_2 , редко применяется в металлургии, так как чугун из него получается очень низкого качества из-за большого содержания серы.

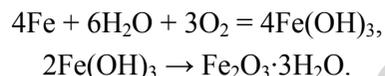
Температура плавления железа равна 1539°C . Оно образует четыре кристаллические модификации: α -, β -, γ - и δ -железо, которые имеют кубическую объемноцентрированную решетку с увеличивающимся расстоянием между ближайшими атомами железа элементарной ячейки – от 286 пм до 293 пм соответственно. Кубическую гранцентрированную решетку имеет γ -железо. Параметр кристаллической решетки γ -железа больше, чем параметры остальных модификаций, – 356 пм.

Железо – серебристый пластичный металл. Оно хорошо поддается ковке, прокатке и другим видам механической обработки. Механические свойства железа сильно зависят от его чистоты – содержания в нем даже весьма малых количеств других элементов.

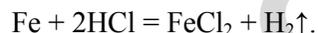
Количество добываемого железа примерно в 15 раз превосходит добычу всех остальных металлов вместе взятых, что говорит о его важной роли. Вся современная техника связана с применением железа и его сплавов.

Чистое железо получают различными методами. Наибольшее значение имеют метод термического разложения пентакарбонила железа и электролиз водных растворов его солей.

Во влажном воздухе железо быстро ржавеет, то есть покрывается бурым налетом гидратированного оксида железа, который вследствие своей рыхлости не защищает железо от дальнейшего окисления:



Железо растворяется в соляной кислоте любой концентрации, а также в разбавленной серной кислоте с выделением водорода:



В концентрированной серной кислоте железо окисляется до железа (III):



В разбавленных и умеренно концентрированных растворах азотной кислоты железо растворяется:



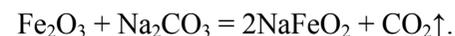
При высоких концентрациях HNO_3 растворение замедляется, и железо становится пассивным.

При взаимодействии раствора соли железа (II) со щелочью выпадает белый осадок гидроксида железа (II) – $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который на воздухе окисляется до гидроксида железа (III) – $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



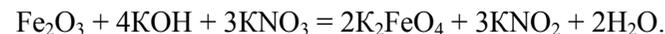
Гидроксид железа (III) – более слабое основание, чем гидроксид железа (II); это выражается в том, что соли железа (III) сильно гидролизуются, а со слабыми кислотами, например, с угольной, сероводородной, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ солей не образует.

При сплавлении оксида железа (III) с карбонатами натрия или калия образуются ферриты – соли не полученной в свободном состоянии железистой кислоты HFeO_2 , например, феррит натрия NaFeO_2 :



Образование ферритов указывает на амфотерность гидроксида железа (III). Ферриты так же получают сплавлением $\text{Fe}(\text{OH})_3$ со щелочами или основными оксидами. Ферриты обладают ценными магнитными свойствами и высоким электрическим сопротивлением, что обуславливает небольшую величину электрических потерь в них. Они широко применяются в технике связи, электронно-вычислительных устройствах, в автоматике и телемеханике.

Если нагреть стальные опилки или оксид железа (III) с нитратом и гидроксидом калия, то образуется сплав, содержащий феррат калия K_2FeO_4 – соль железной кислоты H_2FeO_4 , не полученной в свободном состоянии:



Ферраты – очень сильные окислители (более сильные, чем перманганаты).

Способ производства железа из руды является двухступенчатым и состоит из доменного процесса, в ходе которого из руды получается чугун, и сталеплавильного передела, приводящего к уменьшению в металле количества углерода и других примесей. Существуют несколько способов переработки чугуна в сталь (мартеновский процесс, конверторный метод, плавка в электрических печах). Они

основаны на окислении содержащегося в чугуне углерода и примесей и отделении образующихся оксидов в газовую фазу или в шлак.

Сплавы железа с углеродом делятся на стали и чугуны. Стали, в свою очередь, подразделяются на группы по своему химическому составу и по назначению, а чугуны – по тому, в каком состоянии находятся в них углерод.

По химическому составу стали делятся на углеродистые и легированные. Углеродистые стали – это сплавы железа с углеродом, причем содержание последнего не превышает 2,14 %. Углеродистые стали обычно имеют примеси 0,05–0,10 % фосфора и серы.

Механические свойства медленно охлажденной углеродистой стали сильно зависят от содержания в ней углерода. Медленно охлажденная сталь состоит из феррита и цементита (Fe_3C), причем количество цементита пропорционально содержанию углерода. Твердость цементита намного выше твердости феррита. Поэтому при увеличении содержания углерода в стали ее твердость повышается, но снижается ее пластичность. Углеродистая сталь получила широкое применение.

Легированные стали – это стали, содержащие элементы (легирующие), специально вводимые в нее в определенных концентрациях для изменения ее свойств. К важнейшим легирующим элементам относятся хром, никель, марганец, кремний, ванадий, молибден.

По своему назначению стали делятся на конструкционные, инструментальные и стали с особыми свойствами.

Конструкционные стали применяются для изготовления деталей машин, конструкций и сооружений. В качестве конструкционных могут использоваться как углеродистые, так и легированные стали. Эти стали обладают высокой прочностью и пластичностью. Они должны хорошо поддаваться обработке давлением, резанием, хорошо свариваться.

Инструментальные стали – это углеродистые и легированные стали, обладающие высокой твердостью, прочностью и износостойкостью. Их применяют для изготовления режущих и измерительных инструментов, штампов. Основные легирующие элементы этой стали – хром и вольфрам.

К сталям с особыми свойствами относятся нержавеющие, жаропрочные, магнитные и некоторые другие. Из них изготавливают детали и конструкции, работающие в коррозионно-активных средах при высокой температуре, например, лопатки газовых турбин, детали реактивных двигателей и ракетных установок. Магнитные

стали используют для изготовления постоянных магнитов и сердечников магнитных устройств, работающих в переменных полях. Для постоянных магнитов применяются высокоуглеродистые стали, легированные хромом или вольфрамом.

К чугунам относятся сплавы железа с углеродом, содержащие более 2,14 % С. Различают чугуны белые, серые, высокопрочные и ковкие. Чугун отличается от стали своими свойствами: он в очень малой степени способен к пластической деформации (в обычных условиях не поддается ковке), но обладает хорошими литейными свойствами. Чугун дешевле стали.

Износостойкие, инструментальные и абразивные материалы

Кристаллы тугоплавких соединений широко используются в промышленности, главным образом, как абразивные материалы. Основная потребность промышленности в абразивных материалах удовлетворяется: электрокорундом (Al_2O_3), карбидом кремния (SiC), карбидом бора (B_4C). Эти абразивы применяются для изготовления шлифовальных шкур на тканевой или бумажной основе, кругов на керамической связке, полировальных паст. Абразивная способность зависит от физико-технических свойств абразива и размера зерен, а также от свойств обрабатываемого материала, их взаимодействия при резании. Так, алмаз производительнее всех абразивов при обработке твердых сплавов, стекла, гранита и других неметаллических материалов, но значительно уступает многим карбидам при обработке закаленных сталей, некоторых цветных металлов и их сплавов.

Универсальных режущих инструментов не существует. Для обработки различных материалов применяются лезвийные инструменты на основе тугоплавких соединений трех видов: твердых сплавов, безвольфрамовых твердых сплавов и керамики.

Твердые сплавы изготавливают на основе карбида вольфрама WC .

Основу безвольфрамовых сплавов (дефицит вольфрама) составляют три компонента: карбид титана TiC , сплавов карбида титана и ниобия, карбонитрида титана. Эти компоненты цементируются никель-молибденовым сплавом. Безвольфрамовые сплавы имеют ряд преимуществ перед вольфрамовыми: высокую износостойкость, малый коэффициент трения, хорошее сопротивление лункообразованию при обработке сталей, но по прочностным характеристикам несколько уступают вольфрамовым.

Тугоплавкие соединения наносят в качестве покрытий на поверхность лезвийных инструментов. Осуществляют это с помощью химико-термической обработки поверхностей.

Карбидные покрытия увеличивают стойкость быстрорежущих и твердосплавных материалов в 2–5 раз, что позволяет повысить скорость резания на 25–30 %.

Одним из необходимых условий создания износостойкого материала является обеспечение высокой твердости его поверхности. Такими свойствами обладают многие карбиды металлов. Карбиды металлов входят в составы сплавов карбидообразующих элементов: хром, вольфрам, титан, с углеродом (до 4 %). Их применяют для изготовления литых и наплавочных материалов.

Упрочнения поверхности стали можно добиться специальными методами: ее термической обработкой – поверхностной закалкой с нагревом токами высокой частоты и химико-термической обработкой – цементацией и азотированием. *Цементация и азотирование – процессы диффузного насыщения поверхностного слоя детали углеродом и азотом соответственно.* Данной обработке подвергают такие детали машин и аппаратов, которые должны иметь износостойкую рабочую поверхность и вязкую сердцевину: зубчатые колеса, коленвалы, кулачки, червяки и т. п.

Цементацию осуществляют в специальных аппаратах – карбюризаторах. Источником углерода является древесный уголь, который при неполном сгорании и в результате ряда химических реакций образует активный углерод, твердые растворы углерода в железе и цементит Fe_3C . Для повышения скорости цементации в карбюризатор добавляют карбонат бария, а для предотвращения спекания – карбонат кальция. В системе поддерживается температура 920 °С.

Азотирование больше, чем цементация, упрочняет поверхность детали. Износостойкость стали после азотирования повышается в 2–5 раз. Поставщиками азота при этом являются аммиак или молекулярный азот. Азотированию стали способствует наличие в ней более активных нитридообразующих элементов, чем железо: хром, молибден, алюминий, ванадий, титан. В процессе азотирования образуются нитриды: Fe_4N , Fe_2N , CrN , TiN и др. Их присутствие способствует достижению твердости азотированных сталей. Азотирование осуществляют либо в печах с температурой 500–600 °С, либо в плазме тлеющего разряда.

Другая группа износостойких материалов работает благодаря снижению коэффициента трения между трущимися материалами пары

трения. К ним относятся специальные сплавы на оловянной или свинцовой основе – баббиты (средний коэффициент трения которых без смазочного материала около 0,09), оловянистые и оловянисто-цинково-свинцовые бронзы (~ 0,15), латуни (~ 0,20), алюминиевые сплавы (~ 0,13), серые чугуны (~ 0,18), полимеры и пластики (капрон ~ 0,18, текстолит ~ 0,20), комбинированные материалы: железо–графит (~ 0,10), бронза–графит (~ 0,07), металлофторопласт (~ 0,07).

Для повышения трения в тормозных механизмах необходимы материалы с высоким коэффициентом трения, успешно работающие при высоких давлениях, скоростях скольжения, температуре. Для этих целей используют многокомпонентные неметаллические и металлические спеченные материалы, состоящие из связующего и наполнителя. К ним относятся: асбофрикционные материалы, содержащие асбест, медь, алюминий, свинец, латунь, графит, соли и оксиды различных металлов в смоле полимеробразующего вещества. Например, ретинакс, изготовленный на основе асбеста, сульфата бария, рубленой латуни в фенолформальдегидной смоле, обеспечивает коэффициент трения до 0,40.

Бор применяется как добавка к стали и к некоторым цветным сплавам. Присадка очень небольших количеств бора уменьшает размер зерна, что приводит к улучшению механических свойств сплавов. Применяется также поверхностное насыщение стальных изделий бором – борирование, повышающее твердость, тугоплавкость и стойкость против коррозии. Например, борид циркония ZrB_2 плавится при 3040 °С. При накаливании смеси бора с углем образуется карбид бора B_4C . Это тугоплавкое вещество с температурой плавления 2350 °С обладает очень высокой твердостью и химической стойкостью. Карбид бора применяется для обработки твердых сплавов; его механические свойства сохраняются при высоких температурах.

Углерод в свободном состоянии известен в виде алмаза, кристаллизующегося в кубической гранцентрированной решетке, графита, принадлежащего к гексагональной системе, карбина и фуллеренов.

Алмаз – бесцветное, прозрачное вещество, сильно преломляющее лучи света. Атомы углерода «упакованы» в алмазе очень плотно. С этим, а также с большой прочностью связи в углеродных тетраэдрах связано такое свойство, как особая твердость алмаза. Его используют для обработки различных твердых материалов, для бурения горных пород. Получаемый при измельчении алмаза порошок служит для шлифовки.

Графит представляет собой темно-серые кристаллы со слабым металлическим блеском. Он имеет слоистую решетку. Благодаря электрической проводимости графит применяется для изготовления электродов. Из смеси графита с глиной делают огнеупорные тиглы для плавления металлов. Смешанный с маслом графит служит прекрасным смазочным средством. Графит применяют также в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

Тема 3.4. Органические и биорганические соединения. Биохимические процессы в сельскохозяйственном производстве

План:

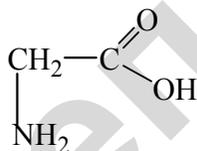
1. Аминокислоты, белки, их роль в живых организмах.
2. Углеводы, их роль в живых организмах.
3. Карбоновые кислоты, жиры, масла и их роль в живых организмах.
4. Понятие о биохимических процессах в сельском хозяйстве (сбраживание углеводов: молочнокислое, маслянокислое, уксуснокислое).

Научно-теоретический материал

Аминокислоты, белки, их роль в живых организмах

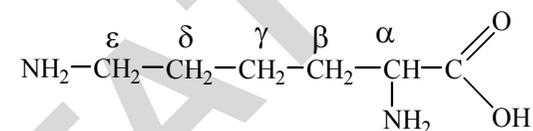
Главная составная часть организма – белки, или протеины, которые представляют собой высокомолекулярные органические соединения, построенные из остатков аминокислот.

Аминокислоты – вещества, содержащие в своем составе одновременно карбоксильную (–COOH) и аминную (–NH₂) группы. Например, замещая в уксусной кислоте CH₃COOH один из атомов водорода метильного радикала на аминную (–NH₂) группу, получим простейшую аминокислоту, известную под названием гликокол (или глицин):



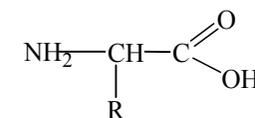
299

По положению аминогруппы относительно карбоксигруппы различают α, β, γ, δ, ε и т. п. аминокислоты. Например:



α, ε-диаминокапроновая кислота (лизин)

Обычно встречающиеся в белках аминокислоты имеют аминогруппу при α-углеродном атоме, то есть имеют следующую структуру:



α-аминокислота,

где R – остатки жирных кислот, которые могут содержать ароматические кольца, различные гетероциклы и т. д.

Важнейшие аминокислоты белка представлены в табл. 32.

Таблица 32

Важнейшие аминокислоты белка

| Название | Структурная формула |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Аминоуксусная | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |
| Саркозин | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| Аланин (аминопропионовая) | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |
| Серин (α-амино-β-оксипропионовая) | $\begin{array}{c} \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |

300

| Название | Структурная формула |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Цистеин (α -амино- β -тиопропионовая) | $\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ |
| Метионин (α -амино- γ -метилтиомасляная, незаменимая) | $\text{S}\begin{matrix} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ |
| Треонин (α -амино- β -оксималяная, незаменимая) | $\text{HO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ |
| Валин (α -аминоизо-валериановая, незаменимая) | $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ |
| Тирозин (α -амино- β -оксифенилпропионовая) | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ |
| Фенилаланин (незаменимая) | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ |
| Аргинин (α -амино- β -гуанидинвалериановая) | $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\text{C}}=\text{NH}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ |
| Лизин (α -, ω -диаминокапроновая) | $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ |
| Аспарагиновая (аминоянтранная) | $\text{HO}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{HO} \end{matrix}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ |
| Глутаминовая | $\text{HO}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{HO} \end{matrix}-\text{CH}_2-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ |

Большинство аминокислот являются α -аминокислотами. В зависимости от радикала, они подразделяются на алифатические и циклические (например, фенилаланин).

Так как аминокислоты являются производными органических кислот, то каждой органической кислоте может соответствовать одна или несколько аминокислот, поэтому синтетически можно получить большое количество кислот. В настоящее время их известно около 100.

Растения способны синтезировать аминокислоты и белки, используя в качестве источника азота неорганические соединения. Животные должны получать белки с пищей. В процессе пищеварения белки расщепляются на пептиды или аминокислоты, которые всасываются кишечником и разносятся током крови. В случае, если какая-либо аминокислота в составе белка отсутствует, организм животных синтезирует ее из других присутствующих аминокислот. Синтезируемые организмом аминокислоты носят название заменимых. Примеры заменимых аминокислот: гликокол (в питании птицы эта кислота незаменима), аланин, серин, цистеин, тирозин, пролин.

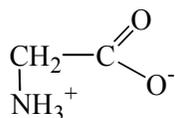
Некоторые аминокислоты организмами животных не могут быть синтезированы. Такие аминокислоты называются незаменимыми. К ним относятся 8 аминокислот: валин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, лизин, фенилаланин и триптофан. Для некоторых животных в число незаменимых аминокислот входит гистидин (девятая аминокислота).

Если в пищевом рационе животных отсутствует или недостаточно хотя бы одной незаменимой аминокислоты, то биосинтез белка прекращается или идет на очень низком уровне.

Белки, не содержащие некоторых незаменимых аминокислот, называются неполноценными. Например, белок кукурузы зеин не содержит незаменимых аминокислот триптофана и лизина, в то же самое время в нем много незаменимой кислоты лейцина. Белок ржи и пшеницы беден аминокислотой лизином. При отсутствии в пище триптофана развивается катаракта. В связи с этим пищевые рационы должны составляться таким образом, чтобы с пищей поступало достаточное количество всех незаменимых аминокислот.

Аминокислоты вследствие присутствия в их молекуле карбоксильной группы (кислотной) и аминогруппы (основной) обладают амфотерными свойствами, то есть способны образовывать соли как с основаниями, так и с кислотами. Если аминокислотную кислоту в воде и проверить реакцию раствора на лакмус, то последний не обнаружит кислой реакции. В водных растворах карбоксильная

и аминная группы взаимодействуют между собой с образованием внутренней соли, или так называемого биполярного иона, имеющего два противоположных по знаку заряда:



1. Глицин или гликокол (аминоуксусная кислота) – простейшая аминокислота, одна из самых распространенных, находится в растительных белках и в значительных количествах присутствует в растениях в свободном состоянии (в сахарной свекле).

Встречается также в мышцах низших животных. В большом количестве образуется при гидролизе белкового вещества – фиброина.

2. Аланин (α -аминопропионовая кислота) содержит асимметричный атом углерода. Получается при гидролизе фиброина шелка; входит в состав всех белков. Аланин играет большую роль в обмене веществ у растений и животных. Является неполярной кислотой по радикалу (в воде нерастворима).

3. Серин (α -амино- β -оксипропионовая кислота) является предшественником оксиаминокислот, широко распространен в растениях и входит в состав белковых молекул. Является полярной по радикалу кислотой (в воде растворима).

4. Цистеин в живой клетке легко превращается в цистин (диаминодитио-дикарбоновую кислоту). Взаимные превращения цистеина и цистина представляют собой окислительно-восстановительные реакции, совершающиеся в природе. Легко образующиеся при окислении меркаптогрупп дисульфидные мостики играют важную роль в образовании третичной структуры белка. Цистин в больших количествах содержится в белках покровных тканей (рог, шерсть, волос). В воде цистеин растворим.

5. Тирозин (α -амино- β -оксифенилпропионовая кислота) является одной из наиболее распространенных в природе аминокислот. Содержится почти во всех белках.

6. Аспарагиновая и глутаминовая кислоты содержат две карбоксильных и одну аминогруппы. Они обладают ярко выраженной кислотной реакцией. Обе кислоты содержатся во всех растительных белках и играют важную роль в обмене веществ у растений и животных.

Незаменимые аминокислоты

1. Валин (α -аминоизовалериановая кислота) содержится в белках казеина, гемоглобина, альбумина в малом количестве.

2. Лизин (α , ϵ -диаминокапроновая кислота, формулу см. выше) относится к диаминокислотам с резко выраженными основными свойствами, входит в состав большинства белков, однако количество лизина в различных белках может сильно колебаться. Применяют как кормовую добавку для восполнения дефицита этой аминокислоты в растительных белках.

3. Фенилаланин (α -амино- β -фенилпропионовая кислота) относится к ароматическим моноаминокарбоновым кислотам, содержится во всех белках, находится в растениях в свободном виде.

Белки

Главная составная часть каждого организма – белки, представляющие собой высокомолекулярные соединения, молекулы которых составлены из остатков аминокислот, соединенных друг с другом пептидной (амидной) связью.

В организме человека белки выполняют многофункциональную функцию, являясь пластическим материалом для организма. Рога, копыта, волосы, мышечная, соединительная, эпителиальная ткань – это все различные виды белков.

В растениях белки выполняют жизненно важные функции, сосредоточиваясь в основном в семенах. Примерное содержание белков в некоторых сельскохозяйственных растениях составляет (в % от веса сухой массы): в семенах люпина – 35, фасоли, гороха и подсолнечника – 25, пшеницы – 15, ржи – 12, кукурузы – 10.

Итак, все организмы содержат белковые вещества; чем сложнее организм, тем разнообразнее функции, выполняемые белками.

Из многообразных химических, физических и биологических свойств белков наибольший практический интерес представляют биологические. Наиболее важное значение имеет биокаталитическая активность белков. Многие белки обладают способностью ускорять ход химических реакций в организме. Белки с такими свойствами относятся к группе ферментов. Ферменты оказывают непосредственное влияние на сущность жизненных явлений. Важным свойством белков является их гормональная активность, то есть способность оказывать воздействие на целые системы химических реакций в организме. Белки-гормоны регулируют взаимосвязь протекания комплекса реакций и координируют их взаимодействие в строго определенном направлении.

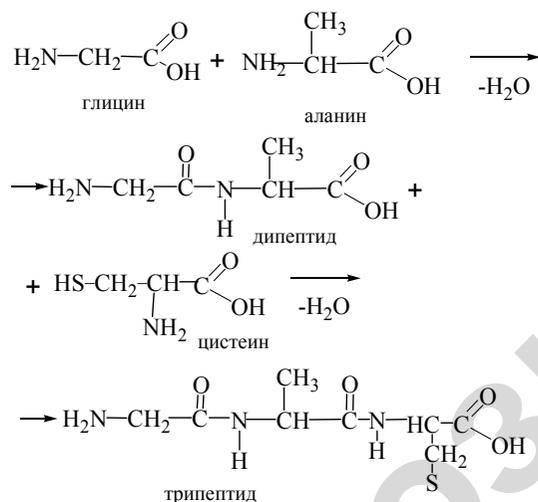
Строение белков

Все белки – азотсодержащие вещества, в состав которых входит примерно 16 % азота, а также углерод, водород, кислород, и часто такие элементы, как сера, фосфор, медь и железо.

Полипептиды образуются за счет реакции поликонденсации. Полипептиды выделены из продуктов неполного гидролиза белков.

К числу весьма важных полипептидов, встречающихся в свободном виде в растениях и животных, относится глутатион. Глутатион является трипептидом, состоящим из остатков гликокола, цистеина и глутаминовой кислоты. Он играет важную роль в обмене веществ, принимая активное участие в окислительно-восстановительной реакции в клетке.

Итак, белки – высокомолекулярные соединения, построенные из остатков аминокислот, соединенных пептидной связью –CO–NH–. Образование одной пептидной связи можно представить себе как результат конденсации двух аминокислот, сопровождающейся выделением одной молекулы воды:



Белки содержатся в организмах как в виде отдельных свободных макромолекул, так и в виде материалов, образующих структурную основу клеток. В растениях белка меньше, чем в организме животных, но белковые вещества синтезируются из простых тел только растениями, которые используют для этого минеральный

азот почвы. Животные не способны к такого рода синтезам. Они пользуются готовыми белками, питаются растениями или другими животными. Полученный белок животные перерабатывают внутри организма и строят свои, характерные для них белки.

Количество и последовательность чередования аминокислот в молекуле белка определяет его первичную структуру – белки-фибриллы. Если имеется длинная полипептидная цепочка, то в этой длинной цепи между отдельными ее частями возникают водородные связи. В результате полипептидная цепочка как бы закручивается по спирали. Таким образом, возникает спиралевидная структура белка, которая носит название вторичной структуры белка. Третичная структура белка – это способ укладки полипептидной цепочки в пространстве – глобулы. Глобулы могут соединяться вместе, образуя четвертичную структуру.

Классификация и свойства белков

Все белки подразделяются на две большие группы: протеины, или простые белки, построенные только из остатков аминокислот, и протеиды, или сложные белки, состоящие из простого белка и связанного с ним какого-либо другого соединения, принадлежащего к другим классам веществ.

Протеины подразделяют:

1) на альбумины (растворимы в воде, свертываются при нагревании). Примеры: альбумин белка куриного яйца, альбумин мышечной ткани, молочный альбумин, который содержится в молоке вместе с другим белком – казеином. Представителями альбуминов являются также лейкозины пшеницы, ржи и ячменя. Семена почти всех растений содержат их;

2) глобулины (нерастворимы в воде, но растворяются в очень слабых растворах солей). Глобулины широко распространены в семенах бобовых растений. Вместе с альбуминами они находятся в белке куриного яйца, в крови, в мышечной ткани;

3) гистоны (белки основного характера). Содержатся в нуклеопротеидах (см. ниже) лейкоцитов и красных кровяных шариков;

4) проламины (содержатся в зернах различных хлебных злаков). Представителем этих белков может служить глиадин, составляющий главную часть клейковины пшеницы;

5) склеропотеины (нерастворимые белки, из которых состоят наружные покровы тел животных). К ним относятся кератин, коллагены, эластин, фиброин. Белки этого типа носят название

фибриллярных (нитевидных). Они обладают достаточно высокой жесткостью и прочностью.

Протеиды являются соединениями белков с небелковой частью. В зависимости от природы небелковой части различают следующие группы протеидов:

1) фосфопротеиды, в состав которых входят остатки фосфорной кислоты. Главным представителем является казеин молока. В молоке казеин содержится в виде кальциевой соли. Важным представителем является вителлин, который входит в состав желтка куриного яйца;

2) нуклеопротеиды – одна из самых важных групп белков, содержащихся в клеточных ядрах. При гидролизе они расщепляются на белки и нуклеиновые кислоты. Из нуклеопротеидов состоят хромосомы – важнейшие составные части ядра клетки, а также рибосомы – мельчайшие частицы протоплазмы, в которых происходит синтез белковых молекул;

3) хромопротеиды представляют собой сочетание белков с окрашенными веществами. Главным является гемоглобин – комплекс белка (глобина) с природным красителем (гемом). Гемоглобин обладает уникальной способностью переносить кислород от легких к клеткам тканей;

4) гликопротеиды являются сочетанием белков с олиго- или полисахаридами. Они содержатся в хрящах, печени, яичном белке, стекловидном теле глаза;

5) металлопротеиды – сложные белки, в состав которых входят металлы, в основном, железо и медь.

К этой группе относятся белки, обладающие ферментативными свойствами. Например, каталаза – белок, содержащий железо.

Наиболее характерными качественными реакциями на белок являются:

а) денатурация белка – выпадение осадка при нагревании;

б) биуретовая реакция – взаимодействие белков с солями меди в щелочной среде с появлением фиолетового окрашивания (ее дают все белки);

в) ксантопротеиновая реакция – реакция взаимодействия белка с концентрированной азотной кислоты, сопровождающаяся желтым окрашиванием, переходящего при действии аммиака в оранжевое (ее дают не все белки);

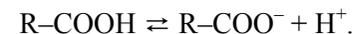
г) реакция Миллона – взаимодействие раствора белка с раствором нитрата ртути в смеси азотной и азотистых кислот при кипяче-

нии, приводящее к выпадению красно-коричневого осадка (реакция на тирозин);

д) нингидринная реакция – взаимодействие белка с нингидрином (водный раствор) при кипячении, сопровождающаяся синим окрашиванием.

Карбоновые кислоты, жиры, масла и их роль в живых организмах

Карбоновые кислоты характеризуются присутствием в молекулах карбоксильной группы –COOH, которая является функциональной группой этого класса соединений. Карбоновые кислоты подвергаются электролитической диссоциации с отщеплением иона водорода:



Карбоновые кислоты являются слабыми электролитами. В зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле они подразделяются на одноосновные, двухосновные и т. д. Карбоновые кислоты, содержащие более 10 атомов углерода, называются высшими жирными кислотами. Важнейшими являются: пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$ (предельная), стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ (предельная), олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$ (непредельная).

Карбоновые кислоты вступают в реакцию этерификации – образование сложного эфира при взаимодействии карбоновой кислоты и спирта:



Жиры – природные животные и растительные (масла) представляют собой сложные эфиры, образованные высшими жирными кислотами и трехатомным спиртом глицерином. В состав твердых жиров входят в основном эфиры предельных высших жирных кислот, а в состав жидких растительных масел – эфиры непредельных кислот. При действии водорода (в присутствии катализатора) жидкие жиры превращаются в твердые вследствие присоединения водорода по месту двойной связи между атомами углерода в молекулах непредельных кислот. Такой процесс называется гидрогенизацией, или отверждением жиров, и его используют, например, для получения из растительных масел пищевого маргарина.

При гидролизе жира в нейтральной или кислой среде получают глицерин и высшие жирные кислоты, входящие в состав жира, при гидролизе в щелочной среде вместо свободных кислот получают их соли – мыла.

Жиры являются важнейшей составной частью пищевого рациона человека и животных, также как белки и углеводы.

Липиды (липоиды)

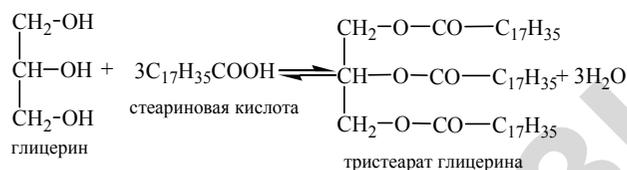
Липидами называются жиры и жироподобные вещества, которые наряду с белковыми веществами входят в состав растительных и животных организмов. Липиды играют важную биологическую роль: они являются источником энергии для животного организма, при окислении (сгорании) в организме одного грамма жира выделяется 39 кДж тепла.

Растения синтезируют жиры из углеводов, которые являются продуктом ассимиляции углекислоты. В животном организме жиры образуются из жиров пищи, а также из углеводов.

Главной составной частью растительных и животных жиров являются сложные эфиры (глицериды) трехатомного спирта глицерина и высших жирных кислот.

Жиры относятся к классу сложных эфиров. Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией этерификации.

Например, реакция образования сложного эфира из стеариновой кислоты и глицерина имеет следующий вид:



Жиры синтезируются во всех организмах. В зависимости от источника их получения различают жиры растительные (масла) и животные. Наблюдаемые между жирами различия обусловлены органическими кислотами, так как спирт (глицерин) во всех природных жирах один и тот же. Жиры, в состав которых входят остатки предельных кислот (например, масляной $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$), бывают обычно твердыми; жиры, содержащие остатки непредельных кислот (например, олеиновой $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) – жидкими.

Жиры нерастворимы в воде, но могут образовывать с водой стойкие эмульсии в присутствии поверхностно-активных веществ. В природных условиях в животном организме жиры эмульгируются белками. Примером водной эмульсии жира, стабилизированного белком, является молоко.

Важной реакцией, имеющей промышленное значение, является реакция гидрирования жиров – превращение жидких жиров в твердые. Лучшие сорта гидрированного жира используют для получения маргарина.

Углеводы

Углеводы – вещества состава $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$, имеющие первостепенное биохимическое значение, широко распространены в живой природе. Они составляют до 80 % массы сухого вещества и около 2 % сухого вещества животных организмов.

У сельскохозяйственных растений углеводы накапливаются в корнях, клубнях и семенах и используются затем в качестве запасных веществ. Стенки клеток и растительные волокна состоят главным образом из углеводов.

К углеводам относятся: глюкоза, фруктоза, сахароза, крахмал, клетчатка, пектиновые вещества и пр. Клетчатка (целлюлоза) является главным опорным материалом растительных клеток.

Биополимеры на основе углеводов являются сырьем (хлопок, вискоза) для производства одежды, строительным материалом и топливом (древесина), питательными веществами (сахароза, крахмал).

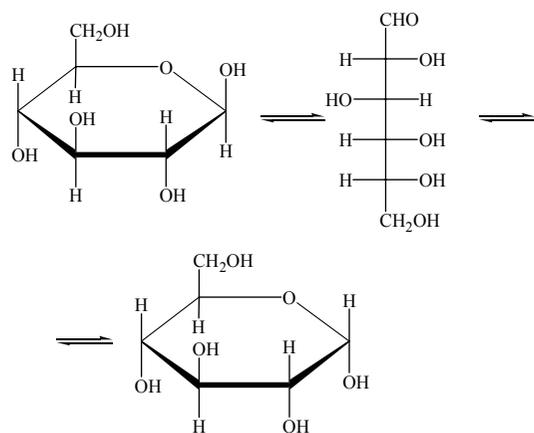
В растениях углеводы образуются из диоксида углерода и воды в процессе реакции фотосинтеза, осуществляемого за счет солнечной энергии с участием зеленого пигмента растений – хлорофилла.

Классификация углеводов

Углеводы делятся на простые сахара, или моносахариды (монозы, альдозы, кетозы), и сложные сахара – олигосахариды (низкомолекулярные, сахароподобные) и полисахариды (высокомолекулярные, несахароподобные).

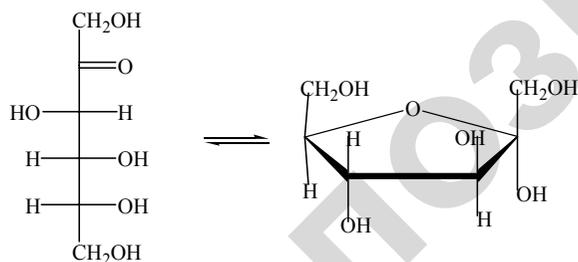
Моносахариды. Моносахариды являются многоатомными альдегидоспиртами (альдозы) или кетоспиртами (кетозы), то есть содержат как спиртовые –ОН группы, так и альдегидные –СНО или кетонные –С=О группы. В зависимости от числа углеродных атомов в цепи различают: тетразы $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$, пентозы $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, гексозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза).

Из всего многообразия моносахаридов наиболее распространены альдопентозы и альдогексозы. Самой распространенной альдогексозой является глюкоза. Глюкоза $C_6H_{12}O_6$ является шестиатомным альдегидспиртом, может существовать в виде линейной и циклической форм:



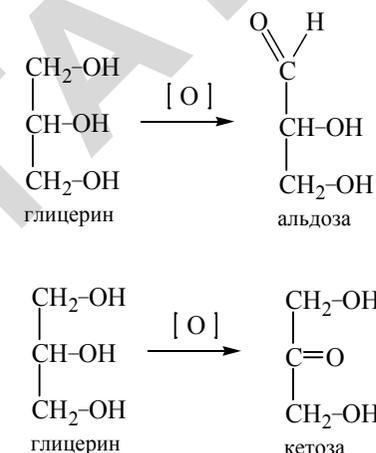
Глюкозу называют также виноградным сахаром, поскольку она содержится в виноградном соке и других сладких плодах. Около 0,1 % глюкозы содержится в крови. Она служит источником энергии для организма. Глюкоза входит в состав важнейших природных дисахаридов – сахарозы, мальтозы, лактозы и полисахаридов – целлюлозы, крахмала.

Фруктозу $C_6H_{12}O_6$ (кетогексозу) называют плодовым сахаром. Она представляет собой шестиатомный кетонспирт:



и входит в состав дисахаридов сахарозы.

Образование сахаров в природе происходит окислением трехатомного спирта глицерина в альдозу (альдегидспирт или глицериновый альдегид) или кетозу (кетоспирт или диоксиацетон):



Глюкоза (альдегидспирт) и фруктоза (кетоспирт) имеют как циклическую, так и ациклическую формы.

Принадлежность моносахарида к *D*- или *L*-ряду определяется конфигурацией его асимметричного нижнего атома углерода. Если гидроксил (–OH) стоит справа, то это *D*-ряд, если слева, то это *L*-ряд.

Фруктоза является изомером глюкозы.

Циклическая форма обусловлена взаимодействием карбонильной группы с одной из гидроксильных групп, обычно пятого или шестого углеродного атома.

Одним из характерных свойств моносахаридов является их способность окисляться прежде всего за счет альдегидной группы. Поэтому сахара, содержащие альдегидную группу, называют восстанавливающими (редуцирующими) сахарами. При этом карбонильная –СНО превращается в карбоксильную –СООН, и образуются кислоты. Для моносахаридов свойственны также реакции восстановления, поликонденсации.

Олигосахариды. Олигосахариды называются соединения, построенные из небольшого числа остатков (2–6) моносахаридов. Важнейшими из олигосахаридов являются дисахариды $C_{12}H_{22}O_{11}$:

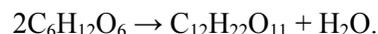
– сахароза (тростниковый, свекловичный сахар) состоит из глюкозы и фруктозы;

– мальтоза (солодовый сахар) состоит из двух молекул глюкозы (α -форма);

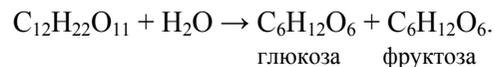
– лактоза (молочный сахар) состоит из глюкозы и галактозы;

– целлобиоза состоит из двух молекул глюкозы (β -форма).

Дисахариды образуются из двух молекул моносахаридов за счет отщепления молекул воды:



При гидролизе сахарозы получают молекулы глюкозы и фруктозы:



При гидролизе мальтоза и целлобиоза образуют две молекулы глюкозы, а лактоза – глюкозу и галактозу.

Полисахариды. Полисахариды образуются из моносахаридов при конденсации их в процессе биосинтеза. Реакция сопровождается выделением молекул воды и усложнением молекулы:

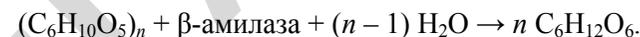


В растениях в результате фотосинтеза образуются два наиболее распространенных полисахарида: крахмал и клетчатка. Крахмал является главным запасным питательным веществом растений, образуется при фотосинтезе и откладывается в корнях, клубнях и семенах. Зерна риса, пшеницы, ржи и других злаков содержат 60–80 % крахмала, клубни картофеля – 12–20 %. Крахмал является основной частью веществ, входящих в состав многих важнейших пищевых продуктов: муки, хлеба, картофеля и круп. Структурной единицей крахмала является мальтоза. Углеводная часть крахмала состоит из двух полисахаридов, различающихся по своим физическим и химическим свойствам, – амилозы, содержание которой в крахмале составляет 15–25 %, и амилопектина, на долю которого приходится от 75 до 85 %.

Амилоза – линейный неразветвленный полимер, содержащий около 200 остатков глюкозы и около 0,05 % фосфорной кислоты. Амилоза имеет кристаллическое строение, дает с раствором иода синее окрашивание. Гидролизует ферментами и кислотами до мальтозы и глюкозы.

Амилопектин – полимер с разветвленными цепями, в горячей воде не растворяется, но сильно набухает и дает клейстер. Иодом окрашивается в фиолетовый цвет.

При нагревании с кислотами крахмал гидролизует, давая последовательно декстрины (осколки молекул), мальтозу и глюкозу:

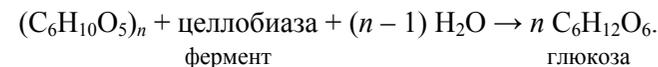


Ферментативный гидролиз крахмала имеет промышленное значение в производстве этилового спирта из зерна или картофеля. Процесс начинается с превращения крахмала в глюкозу, при сбраживании которой образуется спирт и диоксид углерода.

Основное значение крахмал имеет в качестве пищевого продукта, являясь главным источником углеводов в рационе питания. Чистый крахмал применяют в пищевой промышленности.

Целлюлоза. Структурной единицей клетчатки является целлобиоза. Клетчатка – главный строительный материал растений, из которого состоят стенки растительных клеток. Наиболее чистая природная целлюлоза – это хлопковое волокно (свыше 95 %), древесина хвойных деревьев содержит около 50 % целлюлозы, лен – 80–90 %. Важнейшие вещества, с которыми связана целлюлоза в растениях, – лигнин, гемицеллюлоза, пектиновые вещества, смолы и пр. Молекулы целлюлозы образуют длинные нитевидные цепи – фибриллы. Отдельные нити соединяются межмолекулярными водородными связями в пучки, имеющие характер волокон. Это обеспечивает особые механические свойства целлюлозы – ее высокую прочность.

Целлюлоза легко гидролизует кислотами. Продуктами гидролиза являются целлодекстрины, целлобиоза и глюкоза. Происходит также ферментативный гидролиз:



Сбраживание углеводов (силосование)

Брожение – процесс глубокого распада органических веществ, преимущественно сахаров, происходящий под влиянием ферментов. Многие формы брожения протекают анаэробно, то есть без доступа кислорода воздуха. Брожение – процесс экзотермический и является

(запрещенная зона), величина которого составляет более 2 эВ. Наиболее распространенными диэлектриками являются полимерные материалы органической и неорганической природы.

Полупроводники – вещества, которые характеризуются удельным электрическим сопротивлением от 10^{-3} до 10^8 Ом·м, то есть промежуточным между диэлектриками и проводниками. К полупроводникам относятся: простые вещества в твердом состоянии (бор, углерод, кремний, германий, олово, фосфор, мышьяк, сурьма, сера, селен, теллур, йод), оксиды цинка и железа, сульфиды цинка и кадмия, а также сложные соединения. Ширина запрещенной зоны в полупроводниках изменяется от 0,08 эВ (у металла – олово) до 5,31 эВ (у неметалла углерода – алмаз). Зависимость электрических свойств полупроводников от температуры и освещенности объясняется электронным строением их кристаллов: так как ширина запрещенной зоны невелика, то при действии квантов световой энергии или при нагревании электроны, занимающие верхние уровни валентной зоны, свободно переходят в зону проводимости и участвуют в переносе электрического тока. Электрическая проводимость полупроводников с повышением температуры или при увеличении освещенности возрастает.

Электронные проводники – вещества, хорошо проводящие электрический ток, носителями заряда в которых являются электроны. Они имеют удельное электрическое сопротивление от 10^{-8} до 10^{-5} Ом·м, которое увеличивается с повышением температуры. Валентная зона и зона проводимости электронной структуры металлов пересекаются. Проводниками являются металлы и сплавы с повышенным электрическим сопротивлением: медь, алюминий, железо, латунь, бронзы, алюминиевые сплавы.

Сверхпроводники – материалы, у которых электрическое сопротивление при некоторой критической температуре резко падает практически до нуля. Впервые сверхпроводимость была открыта в 1911 г. у ртути. Критическая температура перехода ее в сверхпроводящее состояние равна 4,2 К (охлаждение жидким гелием). Сверхпроводимость обнаружена у 30 элементов и у почти тысячи сплавов. Сплавы ниобия имеют критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние, равную 9,7 К. Сверхпроводники применяют для обмоток мощных генераторов, магнитов большой мощности для томографов, туннельных диодов и т. п. Сверхпроводники, в зависимости от критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние, подразделяют на низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные.

Топливо и его виды

Нефть, природный газ, каменный уголь, а также многие соединения углерода играют важнейшую роль в современной жизни как источники получения тепловой энергии. При сгорании углеродсодержащих соединений выделяется теплота, которая используется для производственных процессов, отопления, приготовления пищи. Большая же часть получаемой теплоты превращается в другие виды энергии и затрачивается на совершение механической работы.

К основным видам топлива относятся ископаемый уголь, торф, дрова, нефть и природный газ.

Ископаемый уголь используется как непосредственно для сжигания, так и для переработки в более ценные виды топлива – кокс, жидкое горючее, газообразное топливо. Ископаемый уголь представляет собой остатки древнего растительного мира. Чем старше уголь, тем богаче он углеродом. Различают три главных вида ископаемых углей.

Антрацит – самый древний из ископаемых углей. Отличается большой плотностью и блеском. Содержит в среднем 95 % углерода.

Каменный уголь содержит 75–90 % углерода, из всех ископаемых углей находит самое широкое применение. Он состоит главным образом из конденсированных ароматических структур, которые в антраците составляют до 100 %.

Бурый уголь содержит 65–70 % углерода. Как самый молодой из ископаемых углей, часто сохраняет следы структуры дерева, из которого он образовался. Бурый уголь отличается большой гигроскопичностью и образованием большого количества золы (от 7 до 38 %), поэтому используется только как местное топливо и как сырье для химической переработки.

Запасы угля на Земле на несколько порядков выше, чем нефти. Поэтому перспективно освоение способов переработки угля в жидкое и газообразное топливо. В частности, путем его гидрогенизации (насыщение водородом) получают ценные виды жидкого топлива – бензин и керосин.

Торф – продукт первой стадии образования ископаемых углей. Он отлагается на дне болот из отмирающих частей болотных мхов. Содержание углерода в торфе составляет 55–60 %. Главный недостаток торфа для топлива – высокая зольность. Он используется как местное топливо. При сухой перегонке торфа получают некоторые ценные химические продукты, а также торфяной кокс, содержащий

очень мало серы, что позволяет применять его для выплавки высококачественного чугуна.

Дрова занимают второстепенное место в общем балансе топлива.

Нефть как топливо получила широкое применение с тех пор, как в конце XIX в. был изобретен двигатель внутреннего сгорания, работающий на продуктах переработки нефти. Нефть – не только удобное и высококалорийное топливо, но важнейший вид сырья для производства разнообразных химических продуктов (спиртов, моющих средств, каучукоподобных материалов, растворителей и пр.).

Широко используют в качестве сырья для химической промышленности попутные газы нефтедобычи и газы нефтепереработки.

Природный газ – смесь газов, образовавшаяся в недрах земли при анаэробном (в отсутствие атмосферного кислорода) разложении органических веществ. Он состоит из метана и других предельных углеводородов, является удобным топливом и ценным сырьем для промышленности органического синтеза.

Важнейшим показателем качества топлива является теплота сгорания – тепловой эффект полного сгорания в кислороде 1 моль вещества до образования высших оксидов элементов. Теплотворная способность, или удельная теплота сгорания ($\Delta_c H^0$), – количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании 1 кг (кДж/кг) твердого или 1 м³ газообразного или жидкого топлива (кДж/м³). Удельная теплотворная способность различных видов топлива представлена в табл. 33.

Таблица 33

Удельная теплотворная способность различных видов топлива

| Вид топлива | Удельная теплота сгорания $\Delta_c H^0$, кДж/кг | Вид топлива | Удельная теплота сгорания $\Delta_c H^0$, кДж/кг |
|--------------|---------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------|
| Дерево сухое | 19 000 | Древесный уголь | 34 000 |
| Торф сухой | 23 000 | Каменный уголь | 35 000 |
| Бурый уголь | 28 000 | Нефть | 44 000 |
| Антрацит | 34 000 | Природный газ | 50 000 |

Типы источников энергии

Энергия может быть получена из двух типов источников энергии:

I тип. *Первичные источники*: солнечная радиация, температурные градиенты океана, движущаяся природная вода и ветер, геотермальные источники, делящееся атомное ядро.

II тип. *Вторичные источники*: природные виды топлива (древесина, торф, уголь, нефть, газ, сланцы), искусственное топливо (водород, биогаз, метанол, гидразин и пр.).

В связи с развитием новых отраслей техники термин «топливо» стали применять на все материалы, служащие источником энергии. Так, сжатый и жидкий воздух можно рассматривать как топливо, если он используется соответственно в газовой турбине и в термоэлектрическом генераторе.

Свойства топлива и его качество оцениваются по элементному составу (в % по массе):

$$C + H + O + N + S + A + W = 100 \%,$$

где C – углерод; H – водород; O – кислород; N – азот; S – сера; A – зола; W – влага.

Эти компоненты можно сгруппировать и выделить: 1) горючая часть – C, H, O, N, S; 2) негорючая часть – A, W. Следует отметить, что кислород и азот, входящие в состав топлива, являются внутренним балластом, а сера – нежелательная составная часть топлива, так как продукты ее сгорания вызывают сильную химическую коррозию (SO₂, SO₃).

В настоящее время основным источником энергии является химическая энергия природного топлива. За счет его сжигания получают 98 % всей потребляемой энергии. Наибольшее количество топлива расходуется электростанциями, транспортом, промышленными печами и аппаратами.

Газообразное топливо

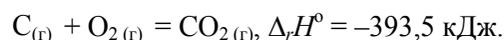
Газообразное топливо имеет большую теплотворную способность.

Природный газ. Основным компонентом природного газа является метан. В природном газе также содержатся насыщенные углеводороды, содержащие 2–5 атомов углерода в молекуле. По сравнению с бензином, газ имеет ряд преимуществ: октановое число его равно 100–105, в 2–20 раз меньше выбросы в атмосферу вредных продуктов сжигания. Однако применение газа требует его сжатия до давления 200–250 атм или сжижения, создания условий для хранения и транспортировки газа в таком состоянии.

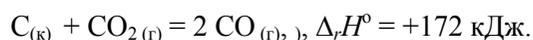
Генераторные газы, получаемые из твердого топлива путем частичного окисления содержащегося в нем углерода при высокой температуре. Этот процесс называется *газификацией твердого топлива*. Он осуществляется в специальных устройствах – газогенераторах,

представляющих собой вертикальную шахту, в которую сверху загружают топливо, а снизу вдувают воздух, кислород, водяной пар или смеси этих веществ. В зависимости от состава вдуваемых газов различают генераторные газы: воздушный – CO, водяной – 86 % CO + H₂, паровоздушный (смешанный) – CO + H₂ и пр.

Воздушный газ получают при вдувании воздуха. В нижней части генератора протекает реакция:

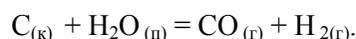


Вследствие большого количества выделяющейся теплоты, температура достигает 1400–1600 °С, вышележащие слои угля раскаляются и уголь взаимодействует с CO₂:



Получающийся газ в основном состоит из оксида углерода (II) и азота.

Паровоздушный (смешанный) газ получают при вдувании смеси воздуха с водяным паром. В этом случае одновременно с вышеприведенными реакциями происходит взаимодействие углерода с водяным паром:



Таким образом, в состав смешанного газа, кроме оксида углерода (II) и азота, входит водород, что повышает его теплотворную способность. Смешанный газ применяется в промышленности в качестве топлива. Он – самый распространенный и дешевый из всех искусственных горючих газов.

Водяной газ получают при подаче на раскаленный уголь водяного пара. Газ содержит до 86 % CO и H₂ и используется не в качестве горючего, а для синтеза химических продуктов.

Коксовым называется газ, получаемый в чистом виде или в смеси с природным газом. Используется в качестве топлива для нагревания мартеновских печей, печей стекольной и керамической промышленности, а также в коммунальном хозяйстве. Коксовый газ служит также сырьем при синтезе химических продуктов. Он представляет собой смесь различных горючих газов. Состав его зависит от исходного материала, но в среднем выражается следующими числами (об. %): водород – 59, метан – 25, другие углеводороды – 3, оксид углерода (II) – 6, бесполезные примеси (CO₂, N₂, O₂) – 7.

Подземная газификация угля. Превращение угля в газообразное топливо может быть осуществлено путем газификации угля непосред-

ственно в местах залегания (под землей). Впервые мысль о возможности такого процесса была высказана Д. И. Менделеевым в 1888 г.

Идеальным топливом в экологическом отношении является водород, так как при его сгорании в среде кислорода образуется только вода. По удельной теплотворной способности (в 2,57 раза больше, чем у метана) водород превосходит все известные топлива. Сдерживают применение водорода проблемы его хранения и транспортировки.

Жидкое топливо

Основным источником жидкого топлива является природное сырье – нефть. Нефть – темно-коричневое или зеленоватое, а также иногда белое масло (англ. *petroleum*: от лат. *petra* – камень и *oleum* – масло, т. е. масло из камня). Переработка добытой нефти заключается в ее перегонке с разделением на фракции, которые отличаются температурами кипения.

При фракционной перегонке нефть разделяют на отличающиеся по температурам кипения фракции («погоны») и получают следующие нефтепродукты:

1) бензины ($t_{\text{кип}}$ 40–180 °С), содержащие углеводороды от C₅H₁₂ до C₁₀H₂₂;

2) керосины ($t_{\text{кип}}$ 180–270 °С), содержащие углеводороды от C₁₀H₂₂ до C₁₆H₃₄;

3) соляровые масла ($t_{\text{кип}}$ 270–360 °С), содержащие углеводороды от C₁₂ до C₂₀;

4) мазут (нефтяные остатки – до 40–50 %), содержит еще более тяжелые (высшие) углеводороды, из которого получают тяжелые смазочные масла, вазелин, парафин.

Жидкое топливо может быть получено различными процессами переработки углей. Также в качестве топлива применяют метиловый, этиловый спирты, смеси различных спиртов.

Бензин. Бензин – это смесь углеводородов, получаемых при прямой перегонке нефти с температурой кипения не выше 205 °С. Эксплуатация двигателя внутреннего сгорания автомобиля, работающего на бензине, в режиме повышенной нагрузки приводит к возникновению стука в его цилиндрах. Это связано с детонацией бензина. Детонация моторного топлива представляет собой чрезвычайно быстрое разложение (взрыв) углеводородов, которое происходит внезапно при сжатии горючей смеси в цилиндре двигателя. При ходе поршня цилиндра вниз диспергированный в воздухе бензин в виде тумана всасывается из карбюратора двигателя

в цилиндр. При ходе поршня вверх смесь воздуха и бензина сжимается. Отношение первоначального объема к конечному называют степенью сжатия. Детонация не дает возможности достигнуть высокой степени сжатия горючей смеси, так как топливо самовоспламеняется раньше, чем поршень достигнет самой верхней точки цилиндра. Это ведет к излишнему расходу топлива и быстрому износу мотора. Детонационные свойства топлива зависят от строения углеводородных цепей в молекулах углеводородов, входящих в его состав. Изомеры с сильно разветвленной цепью детонируют гораздо труднее, чем изомеры с неразветвленной цепью. Антидетонационные свойства моторного топлива характеризуют октановым числом (о.ч.). В качестве стандартных образцов для определения октанового числа берут углеводород гептан C_7H_{16} с неразветвленной цепью атомов, легко детонирующий, и изооктан (2,2,4-триметилпентан) с разветвленной цепью атомов, мало склонный к детонации. Октановое число гептана принимается равным нулю, а изооктану приписывается о.ч. 100. Если о.ч. равно 80, то это значит, что данный вид топлива детонирует в смеси с воздухом (при такой же степени сжатия), как смесь, состоящая из 80 % изооктана и 20 % гептана по объему. Для двигателей, работающих на бензине, чем выше октановое число, тем лучше.

Дизельное топливо. Средние и тяжелые фракции прямой перегонки нефти (с температурой кипения от 270 до 400 °С) составляют топливо для высокооборотных дизельных двигателей. В дизельных двигателях сжатию подвергается только воздух, температура которого при этом повышается до 300 °С и более. Топливо впрыскивается в камеру сгорания почти в самом конце хода сжатия и самовоспламеняется. Дизельное топливо не должно быть летучим, поэтому оно состоит из высококипящих фракций нефти (выше фракции керосина). Для дизельных двигателей более подходящим является не высокооктановое топливо, как для карбюраторных двигателей, а низкооктановое. Для характеристики способности дизельного топлива самовоспламеняться используется так называемое цетановое число. Цетановое число (ц.ч.) показывает, что данное топливо ведет себя так же, как определенная смесь по объему углеводородов цетана (неразветвленный углеводород $C_{16}H_{34}$), для которого принято ц.ч. = 100 и метилнафталина (ц.ч. = 0). Цетановое число для высокооборотных дизелей колеблется от 35 до 50.

Мазут. Для малооборотных дизелей топливом является разбавленный керосиново-газойлевыми фракциями мазут. Мазут –

это остаток после отгона из нефти топливных фракций: лигроина, бензина, керосина и дизельного топлива. Мазут в своем составе содержит различные смолы, асфальтены, кокс и другие соединения. Мазут применяется также в качестве топлива для паровых котлов, промышленных печей, газовых турбин. Значительная часть мазута перерабатывается в более легкое моторное топливо, а также в масла и битум.

Керосин. В реактивных двигателях в качестве топлива используется керосиновая фракция нефти. Поэтому исходят из того, что топливо должно иметь более высокую удельную теплотворную способность, полностью сгорать (быть менее коптящим), не терять своей текучести при низких температурах.

Поиски топлива с повышенной удельной теплотворной способностью привели к созданию бороводородного, металло-углеводородного и других топлив. Металло-углеводородные топлива представляют собой суспензию магния, алюминия, бора (в сумме до 50 % масс.) в обычном жидком топливе, производимом из нефти.

Метанол. Среди новых и перспективных видов топлива особое внимание привлекает метанол CH_3OH . Для его производства имеется хорошая сырьевая база, а сама технология его получения хорошо отработана в промышленном масштабе. По сравнению с бензином метанол имеет более высокие антидетонационные свойства и его применение позволяет увеличить мощность двигателя на 15 %. К недостаткам применения метанола относятся: повышенный, по сравнению с бензином, расход, так как удельная теплотворная способность метанола меньше; повышенная, по сравнению с бензином, химическая активность; гигроскопичность и то, что метанол – сильнодействующий яд.

Твердое топливо

В качестве твердого топлива используются:

- 1) ископаемый уголь;
- 2) торф;
- 3) дрова, которые занимают второстепенное место в общем балансе топлива.

Проблемы охраны окружающей среды

Основные выбросы вредных веществ в атмосферу вызваны сжиганием органического топлива на электростанциях, в котельных, промышленных печах и двигателях внутреннего сгорания,

а также переработкой руд и получением различных химических продуктов, то есть являются результатом хозяйственной деятельности человека (антропогенные выбросы).

Суммарные антропогенные выбросы на нашей планете в 80-х гг. XX в. составляли (т/год): $(8-16) \cdot 10^8$ – пыль и сажа; $(2-3) \cdot 10^8$ – оксиды углерода; оксиды серы – $(8-15) \cdot 10^7$; оксиды азота – $(4,0-8,5) \cdot 10^7$.

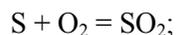
Кроме того, в атмосферу поступают углеводороды и их производные, свинец, ртуть, мышьяк, летучие химические реагенты и продукты, радиоактивные изотопы.

Значительная часть вредных атмосферных выбросов обусловлена горением топлива. Продукты горения топлива зависят от его состава и условий сжигания. При горении топлива на электростанциях, в промышленных печах, двигателях внутреннего сгорания и других установках всегда образуются H_2O , CO_2 и CO .

Соотношение между CO_2 и CO в продуктах горения зависит от ряда факторов и, прежде всего, от состава горючей смеси (соотношения топливо:воздух). Если подача воздуха недостаточна, то топливо сгорает неполностью, в продуктах горения увеличивается доля CO и сажи. В то же время избыток воздуха ухудшает эффективность работы установки, так как при этом необходимы дополнительные затраты теплоты на подогрев воздуха. Поэтому должно соблюдаться оптимальное соотношение между компонентами топливно-воздушной смеси. Лучше всего контролировать это соотношение по содержанию CO и CO_2 в продуктах горения.

Кроме паров воды и оксидов углерода, продукты горения топлива содержат оксиды серы и азота, азот, не прореагировавший кислород и другие вещества.

Оксиды серы образуются по реакции окисления серы, серосодержащих соединений, а также разложения сульфидных веществ, входящих в состав топлива:



Основная часть оксидов азота поступает в атмосферу от автотранспорта и тепловых электростанций. В среднем автомобиль выбрасывает в атмосферу (кг/год): CO – 135, оксидов азота – 25, углеводородов – 20, оксидов серы – 4, твердых частиц – 1,2. В настоящее время в мире эксплуатируется около 500 млн автомобилей, и число их непрерывно возрастает. Оксиды азота образуются за счет

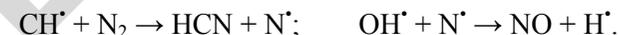
окисления как азота воздуха, так и азота топлива. Реакции протекают по цепному механизму, например, по схеме:



Атомарный и молекулярный кислород образуют токсичный озон:



В реакции окисления принимают участие радикалы, образующиеся при окислении или разложении топлива, например, CH^* :



Радикалы являются сильными канцерогенами – веществами, вызывающими онкологические заболевания.

Продукты горения топлива содержат также углеводороды, в частности бензопирен $C_{20}H_{12}$, обладающий канцерогенными свойствами. В продуктах горения твердого топлива и мазута имеется значительная доля твердых веществ: золы, сажи и пр.

На долю энергетики приходится более 70 % всех выбросов оксидов серы и более 40 % выбросов оксидов азота.

В настоящее время антропогенные выбросы в атмосферу оказывают пагубное влияние на окружающую среду. К числу глобальных последствий относятся разрушение озонового слоя, «парниковый» эффект и кислотные дожди, когда в атмосфере образуются кислоты при взаимодействии оксидов серы и азота:



Кислоты в виде мелких капель (0,1–1,0 мкм) переносятся на большие расстояния, иногда на сотни километров, и выпадают в виде кислотных дождей (рН < 5,6, иногда до рН = 4,0), принося огромные убытки народному хозяйству (закисление почв и водоемов, уничтожение сельскохозяйственных культур, усиление коррозии металлов, разрушение мраморных и известковых конструкций и произведений искусства).

Тема 3.6. Электролитические процессы с металлическим (растворимым) анодом

План:

1. Электролиз с растворимым анодом.
2. Электрохимическая обработка металлов и сплавов: размерная обработка, анодирование и электрополирование.
3. Гальванопластика и гальваностегия. Основные параметры гальванических процессов нанесения металлических покрытий:
 - обработка поверхности покрываемого металла;
 - состав электролита;
 - режимы электрохимического осаждения.
4. Цинкование, никелирование, меднение, железнение.

Научно-теоретический материал

Электрохимическая обработка металлов и сплавов

Метод электрохимической обработки (ЭХО) металлов и сплавов является высокоэффективным и имеет ряд преимуществ перед традиционными методами механической обработки (МО):

- 1) возможность формообразования сложнофасонных изделий;
- 2) отсутствие высоких давлений и температур в точках соприкосновения обрабатываемой детали и инструмента, что исключает местную напряженность и структурные изменения в поверхностном слое металла;
- 3) производительность ЭХО не зависит от твердости металла, как это имеет место при МО;
- 4) чистота обработанной поверхности может достигать 12–14 классов, а точность – 0,05–0,15 мм;
- 5) отсутствие износа инструмента;
- 6) при ЭХО отсутствует запыленность в цехах.

Автором идеи и технического воплощения метода ЭХО является советский инженер Б. Л. Гусев (1928 г.). Первый промышленный станок для ЭХО был создан в 1943 г. В настоящее время известно более 50 технологических процессов ЭХО. Общим для всех разновидностей является одинаковый механизм съема металла при высокой скорости его анодного растворения в среде электролита (электролиз с растворимым анодом при воздействии на обрабатываемый материал высокой локальной плотности анодного тока от 70–100 А/см² и более):



Напряжение на электродах в процессе ЭХО не превышает 20–24 В. Высоких плотностей тока при относительно невысоких напряжениях достигают снижением зазора между электродами (катод – инструмент, анод – обрабатываемая деталь) до 0,1 мм, а также использованием раствора электролита с высокой электрической проводимостью.

Электрохимическая размерная обработка

Процесс электрохимической размерной обработки (ЭХРО) металлов и сплавов служит для придания заготовке нужной формы и размеров. Рассмотрим процесс растворения металла при ЭХРО (рис. 47).

Очевидно, что электрическое сопротивление электролита при толщине межэлектродного промежутка a_{\min} будет меньше, чем при a_{\max} . Соответственно этому анодное растворение металла на участках с минимальным значением межэлектродного промежутка будет протекать в начальной стадии обработки более интенсивно (большее значение силы тока), чем на участках с большими значениями a_{\max} межэлектродного промежутка. Следовательно, если обрабатываемая заготовка будет служить анодом, то она в конечном счете примет форму детали-катода.

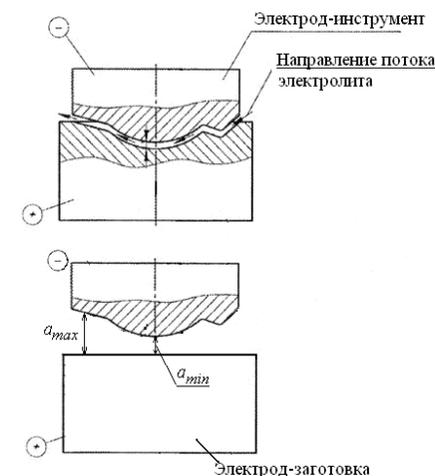


Рис. 47. Растворение металла при ЭХРО

Таким образом, в основе ЭХРО лежит неодинаковая скорость растворения металла обрабатываемой заготовки на участках с различными значениями межэлектродного промежутка. В настоящее время ЭХРО используется для обработки лопаток турбин, штампов, пресс-форм, твердых и тугоплавких металлов и сплавов, получения и обработки отверстий и полостей, для фрезерования, точения и шлифования различных изделий, заточки инструмента.

Электрохимическое полирование

Этот процесс ЭХО предполагает собой анодную обработку металла для создания ровной и блестящей поверхности.

Рассмотрим механизм процесса сглаживания микронеровностей на поверхности деталей при электрохимическом полировании (рис. 48).

Растворение металла протекает, главным образом, на выступах микронеровностей, потому что толщина оксидной пленки на них меньше, чем на впадинах. Кроме того, плотность тока на вершинах микронеровностей более высокая, так как в этих местах меньше значение межэлектродного зазора и меньше электрическое сопротивление электролита.

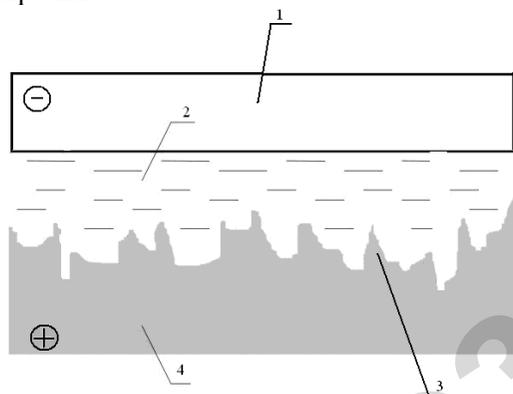


Рис. 48. Процесс электрохимического полирования:

- 1 – подвижный катод-инструмент; 2 – электролит, прокачиваемый под давлением;
3 – оксидная пленка на поверхности микронеровностей;
4 – неподвижная деталь – анод

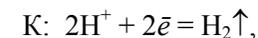
Поверхность детали в результате избирательного растворения выступов микронеровностей сглаживается и приобретает характерный

металлический блеск. По сравнению с механической полировкой, электрохимическая менее трудоемка, лучше поддается автоматизации, позволяет обрабатывать металлы и сплавы, трудно полируемые механически. При электрохимической полировке не происходит изменений в структуре поверхностного слоя обрабатываемого металла, так как нет непосредственного контакта инструмента и обрабатываемой поверхности, что имеет место при механической полировке. Применяется электрохимическое полирование для обработки нержавеющей и углеродистой сталей, никеля, алюминия, меди и ее сплавов.

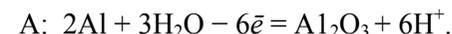
Анодное оксидирование (анодирование)

Данный электрохимический процесс обработки предполагает образование на поверхности металла (алюминия, магния, меди) твердой пористой оксидной пленки.

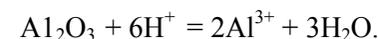
Обрабатываемый металл, например, алюминий служит анодом электролизера. Раствор электролита представляет собой смесь серной и хромовой (щавелевой) кислот. Катодом-инструментом является металл, не взаимодействующий с раствором электролита, например, свинец. На катоде выделяется водород при прохождении электрического тока через электролизер:



а на аноде происходит образование оксида алюминия:



Наряду с образованием оксида алюминия на аноде идет его частичное растворение в кислоте:



В результате частичного растворения оксидной пленки на поверхности алюминия появляются очень мелкие поры, что является ценным, так как данную оксидную пленку можно пропитывать различными составами, повышая коррозионную стойкость поверхности, а также можно окрашивать в декоративных целях. Оксидная пленка на поверхности алюминия тверда. Благодаря анодированию повышается износостойкость поверхности металла. Оксидная пленка на поверхности алюминия имеет высокое электросопротивление. На алюминии высокой степени чистоты удается получить пленку с удельным электросопротивлением 10 Ом·см. Поэтому процесс оксидирования используется для получения изолирующих слоев на алюминиевых лентах, применяемых в конденсаторах.

Гальваностегия и гальванопластика

Процессы осаждения металлов посредством электролиза разделяются на две группы:

1) гальваностегия – электрохимический способ нанесения на поверхность металлической детали другого металла, прочно сцепляющегося с этой поверхностью, то есть образующего гальванопкрытие;

2) гальванопластика – электрохимический способ получения точных механических копий с металлических и неметаллических изделий сложной формы, например, рефлекторов, матриц для пресования изделий, бесшовных труб, печатных схем, медалей, барельефов, скульптур и т. п.

Основу этих процессов составляет электролиз с растворимым анодом.

Рассмотрим процесс получения гальванопокровов, которые широко применяются во многих областях техники и имеют различное предназначение:

– защита от коррозии: цинкование, никелирование, меднение, кадмирование, лужение и т. п.;

– придание изделиям красивого внешнего вида (защитно-декоративное покрытие): никелирование, хромирование, серебрение, золочение;

– повышение электропроводности: меднение, серебрение, золочение;

– повышение твердости и износостойкости: хромирование, родирование, палладирование;

– получение магнитных пленок: осаждение сплавов никель–кобальт и железо–никель;

– улучшение отражательной способности поверхности: серебрение, родирование, палладирование, хромирование;

– улучшение способности к пайке: лужение, осаждение сплава олово–свинец;

– уменьшение коэффициента трения: свинцевание, хромирование, осаждение сплавов олово–свинец, индий–свинец и пр.

Нанесение гальванических покрытий проводится в электролизере, который называют гальванической ванной. Катодом электролизера служит изделие, на которое наносится покрытие. На катоде идет процесс восстановления находящихся в растворе электролита ионов металла, образующего покрытие: $Me^{n+} + n\bar{e} = Me$. Анодом служит металл, которым покрывают изделие–катод, и процесс

окисления на аноде приводит к его растворению, откуда и название – электролиз с растворимым анодом: $Me - n\bar{e} = Me^{n+}$.

Чтобы покрытие было сплошным, прочно удерживалось на металлической основе, к изделию, на которое наносят гальваническое покрытие, и к раствору электролита предъявляют следующие требования:

а) поверхность изделия должна быть гладкой, ровной, очищенной от загрязнений и оксидной пленки. С этой целью поверхности обрабатывают перед нанесением покрытия наждачной бумагой, шлифуют, обезжиривают путем обработки детали горячим раствором соды Na_2CO_3 и смеси со щелочью или протирают смесью мела $CaCO_3$ и щелочи. Для удаления оксидной пленки деталь подвергают травлению в 15–20%-м растворе серной кислоты H_2SO_4 в течение 10–15 мин. Соприкосновение травленной поверхности с воздухом и промывными водами приводят к быстрому образованию тончайшей оксидной пленки, от которой освобождаются декапированием, подключая деталь перед нанесением покрытия на короткое время к аноду, чтобы растворить поверхностный слой металла с образовавшейся на нем оксидной пленкой;

б) на структуру и свойства покрытия сильно влияют состав электролита и режим электролиза. Концентрация раствора должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить зарождение большого числа центров кристаллизации на поверхности изделия, что ведет к получению мелкокристаллической структуры осаждаемого металла, которая более плотная и прочная по сравнению с крупнокристаллической. Лучшие покрытия образуются при использовании комплексных солей, предотвращающих зашлаковывание прикатоде слоя раствора электролита.

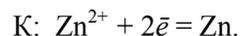
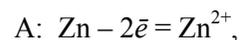
Кислотность среды (рН) существенно влияет на качество покрытия. Если среда близка к нейтральной (рН = 6–7), то может протекать гидролиз с образованием малорастворимых основных солей, гидроксидов, например: $Ni(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, которые, оседая на поверхности изделия, образуют темные пятна и затрудняют равномерную кристаллизацию. Слишком высокая кислотность (рН = 4) может привести к выделению водорода на поверхности изделия, что сообщает покрытию рыхлость. Поддержание необходимой постоянной величины рН достигается внесением в раствор электролита буферных смесей (буферные растворы представляют собой смесь слабой кислоты или основания с соответствующей солью, и способные связывать как ионы гидроксония H_3O^+ , так и гидроксогруппы OH^- , поддерживая постоянное значение рН.

Например, ацетатный буфер – смесь уксусной кислоты CH_3COOH и ее соли CH_3COONa ; аммонийный буфер – смесь NH_4OH и NH_4Cl и т. д.

Увеличение в известных пределах температуры и плотности тока ускоряет кристаллизацию за счет появления большего количества центров кристаллизации и числа разрядов в единицу времени, что улучшает качество покрытия.

Интенсивное перемешивание раствора электролита обеспечивает равномерную концентрацию во всем объеме. Специальные добавки (клей, декстрин, блескообразователи) увеличивают катодное перенапряжение и позволяют получить металлическое покрытие, не требующее механической или электрохимической полировки.

Процесс цинкования проводят в растворе электролита следующего состава: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Сульфат натрия увеличивает электропроводимость раствора, сульфат алюминия – буферная добавка. Режим гальванизации: температура электролита 18–20 °С; pH = 3,8–4,4; плотность катодного тока – $D_{\text{к}} = 2 \text{ А/дм}^2$. Исходя из плотности катодного тока и площади катода (покрываемой детали), рассчитывают силу тока в цепи. В качестве анода используется цинковая пластинка. Электродные процессы:



Метод гальванопластики был открыт ученым Б. Якоби (1838 г.). Предварительно готовят немаetalлическую форму, являющуюся отпечатком оригинала. Эту форму покрывают тонким токопроводящим слоем (графитом или химически осажденной медью, никелем). Затем на форму (катод) электрохимически наносят слои металла (медь, никель и др.) требуемой толщины. Заключительной операцией является отделение немаetalлической формы от полученной металлической копии. При помощи одной формы можно получить большое количество копий. Гальванопластика широко применяется в радиотехнике, приборостроении, звукозаписи и т. д.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО МОДУЛЮ 3

Лабораторная работа «Свойства свинца и свинцовый аккумулятор»

Лабораторная работа описана в [6, с. 93].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых задач.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен ответить на контрольные вопросы к лабораторной работе, используя теоретический материал по теме «Аккумуляторы».

Лабораторная работа «Получение углеводов и их физико-химические свойства»

Лабораторная работа описана в методических указаниях к лабораторной работе [7, с. 33–36]

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Глинка, Н. Г. Общая химия / Н. Г. Глинка. – М., 2011. – 727 с.
2. Лучинский, Г. П. Курс химии / Г. П. Лучинский. – М., 2008. – 416 с.
3. Кульман, А. Г. Общая химия / А. Г. Кульман. – М., 2007. – 528 с.
4. Коровин, Н. В. Курс химии / Н. В. Коровин. – М., 2002. – 538 с.
5. *Химия. Сборник задач : пособие / И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2011. – 172 с.
6. *Химия. Лабораторный практикум : пособие / И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2009. – 148 с.
7. *Получение и физико-химические свойства углеводородов / И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2010. – 39 с.

Дополнительная

8. Хомченко, И. Г. Общая химия / И. Г. Хомченко. – М., 2005. – 386 с.
9. Гельфман, М. И. Химия / М. И. Гельфман. – СПб., 2003. – 264 с.
10. Артеменко, А. И. Органическая химия / А. И. Артеменко. – М., 2000. – 305 с.
11. Хомченко, И. Г. Неорганическая химия / И. Г. Хомченко. – М., 1988. – 349 с.
12. Хомченко, И. Г. Неорганическая химия / И. Г. Хомченко, И. К. Цитович. – М., 1987. – 284 с.

* В библиотеке БГАТУ имеется полная электронная версия.

3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен ответить на контрольные вопросы к лабораторной работе, используя теоретический материал по теме «Органические соединения», и выполнить контрольное индивидуальное задание [5, с. 150–156].

Лабораторная работа «Исследование физико-химических свойств полимерных материалов»

Лабораторная работа описана в [6, с. 111–136].

Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

Ход лабораторной работы:

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых задач.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

Оформление лабораторной работы

Соответствующий отчет по выполненной работе оформляется по установленной форме письменно в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен ответить на контрольные вопросы к лабораторной работе, используя теоретический материал по теме «Органические полимерные материалы». Контрольное индивидуальное задание (УСРС) по теме «Органические соединения. Органические полимерные материалы» и решение типовых задач по данной теме находятся в [5, с. 150–156].

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| МОДУЛЬ 0. ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| МОДУЛЬ 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ | 9 |
| Научно-теоретическое содержание модуля 1 | 10 |
| Тема 1.1. Атомно-молекулярное учение | 19 |
| Научно-теоретический материал | 19 |
| Учебно-методический материал к лабораторной работе «Химические реакции в растворах электролитов» | 29 |
| Тема 1.2. Строение атома и систематика химических элементов. Периодический закон и система химических элементов Д. И. Менделеева | 36 |
| Научно-теоретический материал | 38 |
| Тема 1.3. Химическая связь и строение молекул. Комплексные соединения | 63 |
| Тема 1.4. Межмолекулярные взаимодействия. Агрегатные состояния вещества | 63 |
| Научно-теоретический материал | 64 |
| Тема 1.5. Энергетика химических процессов | 92 |
| Научно-теоретический материал | 93 |
| Тема 1.6. Химическая кинетика в гомогенных и гетерогенных химических системах | 105 |
| Тема 1.7. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных химических системах | 105 |
| Научно-теоретический материал | 105 |
| ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО МОДУЛЮ 1 | 128 |
| Лабораторная работа «Способы выражения состава растворов» | 128 |
| Лабораторная работа «Свойства железа и алюминия» | 133 |
| Лабораторная работа «Комплексные соединения и их свойства» | 134 |
| Лабораторная работа «Энергетика химических процессов» | 135 |
| Лабораторная работа «Химическая кинетика и равновесие» | 135 |
| Лабораторная работа «Определение жесткости воды» | 136 |
| Задания для контроля результатов обучения (по темам) | 137 |
| МОДУЛЬ 2. РАСТВОРЫ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ | 142 |
| Научно-теоретическое содержание модуля 2 | 143 |
| Тема 2.1. Растворы неэлектролитов и их свойства | 148 |
| Научно-теоретический материал | 149 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Тема 2.2. Растворы электролитов и их свойства | 157 |
| Научно-теоретический материал | 157 |
| Тема 2.3. Дисперсное состояние вещества | 166 |
| Научно-теоретический материал | 166 |
| Тема 2.4. Дисперсные системы и коллоидные растворы | 168 |
| Научно-теоретический материал | 168 |
| Тема 2.5. Электродные потенциалы, электродвижущие силы. Химические источники тока | 177 |
| Научно-теоретический материал | 177 |
| Тема 2.6. Коррозия металлов и сплавов | 189 |
| Научно-теоретический материал | 190 |
| Тема 2.7. Электролиз | 206 |
| Научно-теоретический материал | 207 |
| ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО МОДУЛЮ 2 | 215 |
| Лабораторная работа «Определение температуры замерзания антифриза» | 215 |
| Лабораторная работа «Гидролиз солей» | 215 |
| Лабораторная работа «Грубодисперсные и коллоидные системы» | 216 |
| Лабораторная работа «Окислительно- восстановительные реакции» | 218 |
| Лабораторная работа «Ряд напряжений металлов. Гальванические элементы» | 219 |
| Лабораторная работа «Коррозия металлов» | 219 |
| Лабораторная работа «Электролиз водных растворов электролитов» | 220 |
| Задания для контроля результатов обучения | 221 |
| МОДУЛЬ 3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ | 230 |
| Научно-теоретическое содержание модуля 3 | 230 |
| Тема 3.1. Общие свойства металлов и сплавов | 235 |
| Научно-теоретический материал | 235 |
| Тема 3.2. Органические соединения. Органические полимерные материалы | 246 |
| Научно-теоретический материал | 247 |
| Тема 3.3. Легкие и тяжелые конструкционные материалы. Износостойкие, инструментальные и абразивные материалы | 284 |
| Научно-теоретический материал | 285 |
| Тема 3.4. Органические и биоорганические соединения. Биохимические процессы в сельскохозяйственном производстве | 299 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Научно-теоретический материал | 299 |
| Тема 3.5. Электротехнические материалы. Полимерные материалы в энергетике и электротехнике. Электрохимические процессы в энергетике и электротехнике. | |
| Химия воды и топлива. Охрана окружающей среды | 316 |
| Научно-теоретический материал | 316 |
| Тема 3.6. Электролитические процессы с металлическим (растворимым) анодом | 327 |
| Научно-теоретический материал | 327 |
| ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО МОДУЛЮ 3 | 334 |
| Лабораторная работа «Свойства свинца и свинцовый аккумулятор» | 334 |
| Лабораторная работа «Получение углеводов и их физико-химические свойства» | 334 |
| Лабораторная работа «Исследование физико-химических свойств полимерных материалов» | 335 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 336 |

Учебное издание

Арабей Сергей Михайлович, **Бутылина** Ирина Брониславовна,
Полушкина Светлана Ивановна

ХИМИЯ

Учебно-методический комплекс

Ответственный за выпуск *С. М. Арабей*
Редактор *Т. В. Каркоцкая*
Компьютерная верстка *Д. О. Сенькевич*

Подписано в печать 16.01.2014 г. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 19,76. Уч.-изд. л. 15,45. Тираж 200 экз. Заказ 53.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный аграрный технический университет».
ЛИ № 02330/0552984 от 14.04.2010.
ЛП № 02330/0552743 от 02.02.2010.
Пр-т Независимости, 99–2, 220023, Минск.

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

С. М. Арабей, И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина

ХИМИЯ

Минск
БГАТУ
2014